Oberlin College Library
OCT 17 1926
Not to be Drawn
Phys. Lab.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.– berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 18. Ausgegeben am 15. September 1926. No. 718. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. v. Angerer u. G. Joos, Über die Absorption von linear und zirkular polarisiertem Licht. S. 579—584.

R. G. Loyarte, Die Anregungspotentiale des Quecksilberatoms. S. 584—588.

K. Wolf, Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken. S. 588—591.

B. Iliin, Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme eines Gases auf festen Körpern vom Drucke und die Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption. S. 591—598.

H. Ott, Eine neue Metallröntgenröhre. S. 598—599.

Zusammenfassende Berichte:

L. Flamm, Die Grundlagen der Wellenmechanik. S. 600—617.

Besprechungen:

Technische Mechanik. S. 617—618.

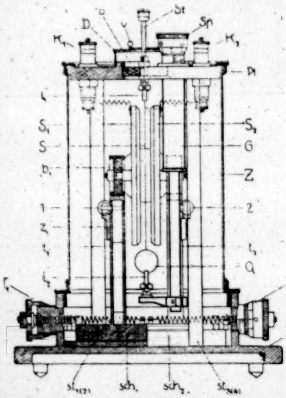
V. Henri, Structure des Molécules. S. 618.

Personalien. S. 618.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

ASKANIA

Große Stufengitter, Lummer-Gehrcke-Platten, wissenschaftliche Instrumente zur Trübungs- und Glanzmessung, Refraktometer und Polarisationsapparate, Ultra-Violett-Spektrographen, Spektral-Photometer, Spektrometer, Spektroskope usw.

Prospekte kostenlos

Bitte besuchen Sie unsere Ausstellung in Düsseldorf anlässlich der Naturforscher-Versammlung!

ASKANIA-WERKE A.G.

BAMBERGWERK

BERLIN-FRIEDENAU

KAISER-ALLEE 87/88

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 18. 15. September 1926. Redaktionsschluß für No. 20 am 5. Oktober 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. v. Angerer u. G. Joos, Über die Absorption von linear und zirkular polarisiertem Licht. S. 579.

R. G. Loyarte, Die Anregungspotentiale des Quecksilberatoms. S. 584.

K. Wolf, Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken. S. 588.

B. Iliin, Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme eines Gases auf festen Körpern vom Drucke und die Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption. II. Mitteilg. S. 591.

H. Ott, Eine neue Metallröntgenröhre. S. 598.

Zusammenfassende Berichte:

L. Flamm, Die Grundlagen der Wellenmechanik. S. 600.

Besprechungen:

Technische Mechanik. S. 617.

V. Henri, Structure des Molécules. S. 618.

Personalien. S. 618.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Absorption von linear und zirkular polarisiertem Licht.

Von E. v. Angerer und G. Joos.

I. Einige theoretische Überlegungen.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden im Juli 1924 begonnen auf Grund von Überlegungen, die sich an die Versuche von R. W. Wood und seinen Mitarbeitern[1]) über die Polarisation des Resonanzlichts anschlossen. Durch äußere Umstände erlitten diese Versuche mehrfache Unterbrechungen, so daß sie erst jetzt zu einem Abschluß gebracht werden konnten.

Das Ziel dieser Experimente, bei der Absorption von Licht in Gasen ein verschiedenes Verhalten gegenüber polarisiertem Licht aufzusuchen, also nach Eigenschaften zu fahnden, die uns nur bei Kristallen geläufig sind, erscheint zunächst ziemlich phantastisch. Denn das verschiedene Verhalten des Turmalins gegen verschieden polarisiertes Licht ist eine Folge der regelmäßigen Lagerung der Elementarbausteine, die bei einem Gas ohne Einwirkung äußerer magnetischer oder elektrischer Felder sehr unwahrscheinlich ist. Und doch lassen sich Fälle angeben, bei denen lediglich unter Einwirkung des Lichts ein derartiges anisotropes Verhalten sehr wohl denkbar ist. Bei Vorhandensein eines richtenden Magnetfelds, dessen Betrag dabei von der Größenordnung eines Gauß sein kann, lassen sich Kombinationen angeben, bei denen eine Abhängigkeit der Absorption von der Polarisation sogar mit Sicherheit folgt. Es werde z. B. Quecksilberdampf, der sich in einem Magnetfeld, das parallel der Z-Achse gerichtet ist, befindet, mit parallel Z polarisiertem Licht der Linie 2536 ($1^1S_0 - 2^3P_1$) bestrahlt, und zwar sei die Richtung des einfallenden Strahls senkrecht zu Z. Dann kann nach dem Schema des Zeemaneffekts dieser Linie (Fig. 1) nur der Übergang nach dem magnetischen Teilniveau o stattfinden. Würde man nun gleichzeitig in derselben Richtung und Polarisationsebene Licht von 4358 ($2^3P_1 - 2^3S_1$) einstrahlen, so könnte dieses nicht absorbiert werden, denn von dem Teilniveau o gehen nur $\perp$ polarisierte Komponenten aus. Wäre dagegen das Licht beider Wellenlängen unpolarisiert oder zirkular polarisiert, so fände Absorption der Linie 4358 durch die angeregten Atome statt. Nach den zahlreichen Versuchen über die Polarisation des Resonanzlichts, welche in vollkommener Übereinstimmung mit dem Zeemaneffektschema stehen, dürfte dieser Effekt so gesichert sein, daß die experimentelle Prüfung überflüssig ist.

Viel weniger klar liegen die Dinge bei Abwesenheit des Feldes. R. W. Wood beobachtete bei Hg 2536 im feldfreien Raum eine Polarisation von 90 Proz., die sich bei Ausschaltung aller Störungen wohl auf 100 Proz. erhöhen würde[1]). Die Erklärung dieses hohen Polarisationsgrads macht der „reinen" Bohrschen Theorie, welche nur mit Elektronenbahnen und dem Korrespondenzprinzip arbeitet, erhebliche Schwierigkeiten. Man kommt bei ihr nicht um die recht fremdartige Annahme herum, daß im Licht der Resonanzlinie etwas Ähnliches wie

1) Literatur vgl. den Bericht von W. Hanle, Ergebnisse d. exakten Naturwiss. **4**, 219, 1925.

1) Vgl. indes die neuen Ergebnisse von V. v. Keußler. Physik. Zeitschr. **27**, 313, 1926.

eine Orientierung der Atome eintrete[1]). Heisenberg nimmt als Arbeitshypothese an, daß im feldfreien Fall der Effekt derselbe sei, wie wenn ein parallel zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts orientiertes Magnetfeld anwesend wäre. Begründet wird diese Annahme so: Bei einem einfachen Oszillator hat ein Magnetfeld, das parallel zu dessen Schwingungsrichtung liegt, keinen Einfluß auf die Schwingungen, man kann also sich immer ein solches Feld hinzudenken.

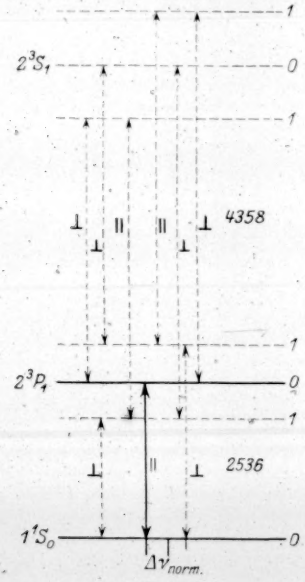


Fig. 1.

Dieses Verhalten wird nun auf kompliziertere Zeemaneffekte übertragen, womit die oben umschriebene Arbeitshypothese herauskommt. Darnach ist es sehr wahrscheinlich, daß auch ohne Feld derselbe Effekt auftritt, wie oben im Fall eines Magnetfelds erörtert wurde. Der Versuch ist technisch nicht leicht auszuführen und wurde daher zunächst noch nicht in Angriff genommen.

Setzt man nun aber als durch die Woodschen Versuche erwiesen voraus, daß die Polarisation usw. im Resonanzlicht auch beim feldfreien Fall „so ist, als wenn eine Orientierung stattfände", so ist es auch denkbar, daß das relative Intensitätsverhältnis von Linien, die durch den Grundzustand miteinander zusammenhängen, z. B. der beiden Komponenten des Alkalidubletts, vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt, so wie es wahrscheinlich bei der relativen Intensität der *Hg*-Linien 2536 und 4358 der Fall ist[1]). Das Intensitätsverhältnis solcher Linien ist bisher nur unter Bedingungen untersucht worden, bei denen auch von polarisiertem Resonanzleuchten wegen der großen Störungen durch Zusammenstöße nichts zu bemerken gewesen wäre. Die Aussicht, im Fall des Alkalidubletts bei Reduktion aller störenden Einflüsse ein vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängiges Intensitätsverhältnis zu finden, wurde bei Beginn der Versuche noch durch die Überlegung verstärkt, daß der einen Komponente eine Änderung der inneren Quantenzahl j, der andern keine Änderung zukommt, so daß nach der Erhaltung des Impulsmoments, für das ja die innere Quantenzahl ein Maß sein soll, der Elementarprozeß bei der ersten (der kurzwelligen) Komponente in der Emission oder Absorption von zirkularem, bei der zweiten von linear polarisiertem Licht besteht. Die kürzlich veröffentlichten Versuche von A. Ellett[2]) lassen allerdings zweifeln, ob die Deutung von j im Einklang mit der Erfahrung steht oder die Erhaltung des Impulsmoments für die Lichtemission gültig ist. (Bei diesen Versuchen hatten Elektronen, welche Quecksilberdampf zur Emission von λ 2536 anregen sollten, eine einheitliche Richtung parallel Z und eben die kritische Geschwindigkeit. Das Impulsmoment eines Elektrons in bezug auf den Kern eines getroffenen Quecksilberatoms, das bei der Anregung des Atoms an dieses übertragen wird, fiel also in die XY-Ebene. Die Emission von 2536 ist, da sich hier j um 1 ändert, im Elementarprozeß zirkular, und zwar fallen die Richtungen, in denen rein zirkulares Licht gesehen wird, nach dem Erhaltungssatz ebenfalls in die XY-Ebene. Durch Mittelung über alle Richtungen' in dieser Ebene bleibt dann bei Beobachtung parallel X eine Polarisation parallel Z von $33^1/_3$ Proz. bestehen. Der Versuch ergab indes denselben Polarisationsgrad in der dazu senkrechten Richtung.)

II. Experimentelle Untersuchung der Rubidiumabsorptionslinien in polarisiertem Licht.

1. Versuchsanordnung.

a) Das Rubidiumrohr. Da der Alkalidampf bei möglichst niedriger Temperatur untersucht

1) G. Joos, Physik. Zeitschr. **25**, 130, 298, 1924; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 617, 1925; L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **33**, 729, 1925 (bes. S. 738).

1) Die Heisenbergsche Annahme führt allerdings zu keiner Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien, solange man die Gleichheit der Gesamtintensität der π- und σ-Komponenten als sicher betrachtet.

2) A. Ellett, Phys. Rev. **27**, 31, 1926.

werden sollte, schien Cäsium, das bei gleicher Temperatur von allen Alkalien den größten Dampfdruck besitzt, am besten geeignet. Leider liegt aber hier das erste Glied der Hauptserie (8943,6/8521,2 Å.) im Ultrarot und Vorversuche zeigten, daß sehr lange Expositionszeiten nötig waren, um diese Linien zu photographieren. Eine Intensitätsmessung der feinen Linien mittels eines Linearbolometers hätte einen komplizierten Aufbau erfordert; deshalb wurde mit dem nächsten Alkalimetall, Rubidium, gearbeitet. Die entsprechenden Linien (7947,6/7800,2 Å.) liegen zwar auch hier in einem photographisch ungünstigen Gebiet, können aber mit Dicyanin-Badeplatten noch bei mäßigen Expositionszeiten erhalten werden. Das Rubidiummetall wurde nach der eleganten Methode von Mc Lennan[1]) im hohen Vakuum aus $RbCl$ und metallischem Kalzium hergestellt.

Das Rohr, in dem der Rb-Dampf untersucht wurde, bestand aus gewöhnlichem Glas; es war 76 cm lang, 3,5 cm weit und trug an den Enden sorgsam ausgeblasene, dünnwandige Kalotten, die den Strahlengang kaum merklich verzerrten. An einem seitlichen Ansatz waren zwei Gefäße mit gut vorbehandelter Kokosnußkohle angebracht sowie ein kurzes, weites Geißlerrohr zur Prüfung des Vakuums. Das Rohr wurde vier Tage lang mit einer Stufenstrahlpumpe[2]) entluftet und dabei die Kohlegefäße dauernd auf 350° erhitzt, hierauf füllten wir 2 ccm Rubidium ein[3]) und verteilten es durch Destillation auf große Teile der Wandung. Als das Vakuum beim Abschalten der Pumpe nicht mehr nachließ (keine Entladung durch das Teströhrchen), wurde das Rohr mit den beiden Kohlegefäßen abgeschmolzen; einige Wochen später, als bei Gelegenheit der Vorversuche das äußere Kohlegefäß 10 Tage lang mit flüssiger Luft gekühlt war und die freigewordenen Gasreste aufgenommen hatte, wurde dieses von dem Rohr getrennt. Die Hauptversuche fanden erst nach $1^1/_2$ Jahren statt: In dieser Zeit hatte sich das Vakuum zwar verschlechtert, durch Kühlung des zweiten Kohlegefäßes erhielt man aber immerhin noch Röntgenvakuum.

b) Kompensationsspule und Ofen. Die Richtung des magnetischen Meridians im Versuchszimmer wurde durch mehrtägige Beobachtungen mit einem kleinen magnetischen Theodoliten festgelegt (auf dem Fußboden markiert), dann in der Mitte des Raumes auf einer Steinplatte P (Fig. 2) der Inklinationswinkel mit dem Erdinduktor bestimmt. Die Spule für die Erdfeldkompensation bestand aus einem mit Kupferdraht bewickelten 79 cm langen Papperohr von 17 cm Durchmesser (s. Fig. 1). An den Enden lagen die Windungen enger als in der Mitte. Die Feldmessung geschah in üblicher Weise mit einer an ein ballistisches Galvanometer geschalteten Kippspule. Bei einer gewissen Stromstärke (138,25 Milliamp.) war auf 75 cm Länge das Erdfeld auf 1 Proz. (entsprechend 1,8 Galvanometer-Skalenteile, bzw. 0,005 Gauß) Maximalfehler kompensiert.

Die Heizung geschah mit warmem Wasser: Ein zylindrisches Blechgefäß, das in die Spule hineinpaßte, trug axial ein Rohr für das Rb-Gefäß. Der Zwischenraum war mit Wasser gefüllt, das von einer Schleuderpumpe S durch

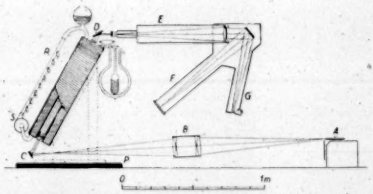


Fig. 2.

ein seitliches Rohr R getrieben und dort durch Gasflammen erwärmt wurde. Die Pumpe war eisenfrei, der Antriebsmotor stand 1,3 m entfernt und störte die Feldkompensation nicht. Die Temperatur wurde durch zwei Thermoelemente gemessen (Kupfer—Konstantan, zweite Lötstelle in Eis; Galvanometerskala in Celsiusgrade geteilt). Um einen Beschlag der Rohrenden durch sublimiertes Rb zu verhindern, wurden diese durch zwei kleine, mit bifilar verdrilltem feinen Konstantandraht bewickelte Öfchen (von denen das untere in der Fig. 2 eingezeichnet ist) 10—20° über die Temperatur der Umgebung erwärmt. Da die Öfchen nur 50 Milliamp. benötigten, konnte ihr Feld vernachlässigt werden.

c) Optik. Das kontinuierliche Licht lieferte eine mit 10 Amp. betriebene Weulelampe A, die, 2,0 m entfernt, die Kompensation des Erdfeldes nicht mehr beeinflußte. Das Licht fiel durch das Petzvalobjektiv B auf den vorne versilberten Hohlspiegel C, passierte das Rb-Rohr als nahe paralleles Bündel und wurde mittels einer sphärisch-zylindrischen Linse und eines Planspiegels D auf den Spalt des Kollimators E konzentriert. Vor dem Eintritt des Lichtes in

1) J. C. Mc Lennan u. D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London **103**, 304, 1923.

2) Die hierzu benutzte Kapselpumpe verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Quarz-Quecksilberpumpe der Helmholtzgesellschaft.

3) Die Technik ist im Wienschen Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 1, S. 344 beschrieben.

das *Rb*-Rohr konnte ein Nicol und eine $\lambda/4$-Quarzplatte in den Strahlengang eingeschaltet werden.

Auch das Auflösungsvermögen eines großen Spektrographen mit 3 Flintglasprismen war (bei 7900 Å.-E.) nicht groß genug, um eine einigermaßen zuverlässige Intensitätsmessung der roten *Rb*-Absorptionslinien zu ermöglichen, die unter unseren Bedingungen eine Dopplerbreite von nur 0,01 Å.-E. besitzen. Wir verwandten daher ein Konkavgitter von Rowland (56 × 22 mm geteilte Fläche, 14438 Furchen pro Zoll, in der 1. Ordnung Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda = 28000$). Das Gitter wurde mit Kollimator, also im parallelen Strahlengang benutzt, erstens weil eine stigmatische Abbildung des Spaltes für die — allerdings später als überflüssig erkannten — Intensitätsmarken nötig war, zweitens wegen der großen, besonders von Burns[1]) hervorgehobenen Steigerung der Lichtstärke gerade im nahen Ultrarot. Die Dispersion betrug so 18 Å.-E./mm. Der aus Holz und Pappe improvisierte Aufbau ist in der Fig. 2 um 90° um die Kollimatorachse gedreht gezeichnet. Die Gitterfläche stand exakt senkrecht zur Achse der Kamera *F*. Der Ansatz *G* diente dazu, die Intensität des „Spektrums nullter Ordnung" durch Vergleich mit dem Licht eines Glühlämpchens während der Exposition zu kontrollieren. Da alle Gitter diffuses Licht reflektieren, und da im vorliegenden Fall alles Streulicht photographisch ganz bedeutend wirksamer war als das zu untersuchende, wurde ein Rotfilter zwischen *B* und *C* eingeschaltet. Wir verdanken der Freundlichkeit von Herrn K. Will (Lichtfilterfabrik München) eine Anzahl vorzüglicher Filter, von denen das benutzte z. B. das Licht der roten Lithiumlinie (6707 Å.-E.) vollkommen absorbierte, während es die *Rb*-Linien fast ungeschwächt durchließ. Für die Aufnahmen dienten Extrarapidplatten von Westendorp & Wehner, die in einem Bad von (30 ccm Wasser + 3 ccm Ammoniak) + (30 ccm Alkohol + 3 ccm 0,5 prom. alkoholische Lösung von Dicyanin *A*) sensibilisiert wurden[2]). Aus diesem Bad kamen die Platten in ein zweites von 90 Proz. Alkohol, das den lichtabsorbierenden Farbstoff aus der Gelatine, nicht aber aus den Bromsilberkörnern entfernte. Dadurch wurde die Expositionszeit auf $^1/_3$ verringert. Sie betrug bei der meist benutzten Spaltweite von 0,04 mm und mit eingeschaltetem Nicol ungefähr 30 Min. Es zeigte sich, daß die feinen Absorptionslinien auf den Photogrammen durch das an der Rückseite der Platte reflektierte Licht unter Umständen bis zum Verschwinden überstrahlt wurden. Diese Störung ließ sich dadurch beheben, daß man ein mit schwarz gefärbter Glyzerin-Gelatinemasse überzogenes Kartonblatt mit der Glasseite in optischen Kontakt brachte.

Im Laufe der Zeit wurden vier verschiedene Lieferungen von Bogenlampenkohlen (von Zeiß-Jena) benutzt. Jede Lieferung wurde auf *Rb*, d. h. auf Vorhandensein der *Rb*-Absorptionslinien im Lichtbogen geprüft. Während bei allen Kohlen die analogen Natrium- und Kaliumlinien mit großer Intensität erschienen (und zwar vor dem positiven Krater in Absorption), fehlten glücklicherweise die *Rb*-Linien vollständig.

Den Gang einer Versuchsreihe zu beschreiben, dürfte überflüssig sein. Die Apparatur arbeitete störungsfrei, die Temperatur ließ sich unschwer mehrere Stunden lang auf 0,2° konstant halten.

2. Ergebnisse.

Es sei zuerst eine etwas überraschende Beobachtung besprochen, obwohl sie mit dem untersuchten Problem direkt nichts zu tun hat: Die *Rb*-Linien traten auf, wenn das Licht das *Rb*-Rohr passierte, auch wenn dieses gar nicht erwärmt war. Wie einige besondere Versuche zeigten, waren die Linien bei einer Temperatur des *Rb*-Dampfes von

1,6° nicht vorhanden,
10° „ „
17,8° deutlich zu erkennen.

Letztere Temperatur entspricht einem *Rb*-Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-8}$ mm *Hg*. Die bei diesem Druck theoretisch zu erwartende Absorption läßt sich folgendermaßen berechnen: Nach den Ergebnissen von Füchtbauer, Ladenburg u. a. ist die Stärke der Absorption eine solche, als trüge jedes Atom (größenordnungsmäßig) einen klassischen Oszillator, der auf das erste Glied der Hauptserie abgestimmt ist. Die Zahl der Atome im Kubikzentimeter bei 18° und $7 \cdot 10^{-8}$ mm beträgt

$$N = 23{,}3 \cdot 10^8.$$

Nach der klassischen Theorie besteht zwischen N und dem Integral der Absorptionskurve die Beziehung[1])

$$N = \frac{4\nu m}{e^2} \int_0^\infty (n\varkappa)\, d\nu$$

($n\varkappa$) bedeutet dabei den Absorptionskoeffizienten, der durch die Beziehung

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi (n\varkappa) x}{\lambda}}$$

definiert ist (λ = Wellenlänge, x = Schichtdicke).

1) K. Burns, Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 419, 1923.
2) Genaue Vorschrift vgl. Wiensches Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 1, S. 437.

1) Vgl. Ch. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71, 204, 1923.

Definiert man den Absorptionskoeffizienten wie gewöhnlich durch $I = I_0 e^{-kx}$, so ist

$$\varkappa = \frac{4\pi(n\varkappa)}{\lambda}.$$

Für $\lambda = 7850$ ergibt sich $f(n\varkappa)\,dv = 385$, also für die langwellige Komponente 128, für die kurzwellige 256.

Als Maß für die Stärke der Absorption können wir mit guter Annäherung das Produkt aus Maximalwert h und Halbwertbreite b annehmen. b wird die aus dem Dopplereffekt folgende Breite nicht wesentlich übertreffen, und diese berechnet sich zu 0,010 Å. Es wird also $(n\varkappa)_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ (für die langwellige Komponente) und daraus

$$k_{max} = 3{,}95 \cdot 10^{-2}.$$

Im Maximum der Absorption ist also die bei 100 cm Schichtdicke durchgelassene Intensität der Linie gegeben durch

$$I = I_0 e^{-3{,}95} = 0{,}018\, I_0.$$

Bei unendlich großer Reinheit des Spektrums müßte also auch bei diesem geringen Dampfdruck das Licht in der Mitte der Linie noch bis auf etwa 2 Proz. absorbiert werden. Da jedoch allein schon unser Spalt durch seine halbe Breite von 14 μ, die einem Wellenlängenbereich von 0,262 Å.-E. entsprach, eine erhebliche Verflachung der Absorptionslinie bewirkte, ist der Intensitätsunterschied zwischen dem absorbierten und dem durchgelassenen Licht bedeutend kleiner, nämlich, wie die Rechnung ergibt, nur etwas über 3 Proz.

Die unter den oben gemachten Annahmen berechnete *Rb*-Menge, welche durch das Auftreten der Absorptionslinien eben noch sicher nachgewiesen werden kann, ergibt sich bei einem Rohrquerschnitt von 1 cm² [1]) zu

$$3{,}18 \cdot 10^{-8} \text{ Milligramm!}$$

Die Aufnahmen der Absorption von Licht von verschiedenem Polarisationszustand würden von Herrn cand. phys. Schachtschabel, dem wir bestens danken, in Jena mit einem registrierenden Mikrophotometer ausgewertet, das die Linienbreite (mechanisch) auf das Zehnfache vergrößerte.

Nach den oben angeführten Überlegungen über die wahre und die abgebildete Linienbreite ist es völlig klar, daß die Photometrierung bei weitem nicht die wahre Intensitätsverteilungskurve ergeben kann. Wir verwendeten deshalb auch hier als Maß für die Intensität der Linie das Produkt Halbwertsbreite b/Maximalabsorption h. Streng genommen müßten h und b im Intensitäts- und nicht im Schwärzungsmaßstab angegeben werden. Da es uns aber nur darauf ankam, festzustellen, ob unter verschiedener Beschaffenheit des anregenden Lichts eine relative Intensitätsänderung eintritt, genügte für den Vergleich zweier Aufnahmen die Angabe dieser Größen im Maßstab der Photometerausschläge. Diese Vereinfachung ist um so eher gestattet, als die Schwärzung des kontinuierlichen Grundes auf den beiden zu vergleichenden Aufnahmen so gleich als möglich gehalten wurde, und der Teil der Plattencharakteristik benutzt werden konnte, auf welchem die Schwärzung dem Logarithmus der auffallenden Intensität nahe proportional ist, deshalb (infolge der Konstruktion des Jenaer Photometers) die Ausschläge in weitem Bereich proportional der auffallenden Intensität sind.

Die erste Versuchsreihe wurde bei einer Dampftemperatur von 38° ausgeführt. Die Linien erwiesen sich aber bei dieser Temperatur als zu schwach für die photometrische Messung — besonders wegen der körnigen Struktur der Dicyanin-Ammoniakplatten. Auch eine zweite Reihe bei 65° (Dampfdruck: $1 \cdot 10^{-5}$ mm) ergab noch keine befriedigende Genauigkeit, wenn diese Versuche auch erkennen ließen, daß jedenfalls die Intensitätsunterschiede bei zirkular- und linearpolarisiertem Licht nicht sehr groß sein konnten. Die Versuche, deren Ergebnisse im folgenden diskutiert werden, fanden bei einer Dampftemperatur von 95°, entsprechend einem Dampfdruck von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* statt. 8 Aufnahmen (auf Platte 30, 31 und 32) beziehen sich auf den Vergleich von zirkular- und linearpolarisiertem Licht. Die gemessenen Werte der Produkte $h \cdot b$ sind in der folgenden Tabelle (in willkürlichem Maß) eingetragen.

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt zunächst auf, daß sich das Intensitätsverhältnis $\frac{7800}{7948}$ nicht, wie man erwarten könnte, zu 2,0, sondern (im Mittel) zu 1,27 ergibt. Der dem Alkalidublett in Emission zukommende Wert 2 gilt aber bei Absorption nur für den Absorptionskoeffizienten, also für die auf unendlich dünne Schicht bezogene Schwächung der Intensität; und auch für diese sind erst dann richtige Werte zu erwarten, wenn das Integral der Absorptionskurve ausgemessen werden kann, d. h. wenn die Linie aufgelöst ist. Wie oben gezeigt, ist dies hier keineswegs der Fall. Wenn nun unsere Aufnahmen auch nicht das Intensitätsverhältnis exakt zu messen gestatten, so reichen sie doch aus, um eine größere Ände-

1) Das benutzte Rohr war zwar beträchtlich weiter; es würde aber keine Schwierigkeiten bereiten, mit engeren Rohren zu arbeiten.

Platte	zirkular			linear			zirkular / linear
	$\lambda = 7948$	7800	$\frac{7800}{7948}$	$\lambda = 7948$	7800	$\frac{7800}{7948}$	
30	a) 44.5	60	1.35	b) 47	66	1,40	0,97
31	a) 51 c) 55	63.5 71	1,25 1,29	b) 52	64	1,23	1,03
32	b) 50	56.5	1.13	a) 60 c) 71.5	72.5 53	1,21 1,35	0,88

rung desselben erkennen zu lassen. Als wesentliches Resultat entnehmen wir aus der Tabelle, daß das Verhältnis V

$$\left(\frac{\text{kurzwell. Komp.}}{\text{langwell. Komp.}}\right)_{\text{zirk.}} : \left(\frac{\text{kurzwell. Komp.}}{\text{langwell. Komp.}}\right)_{\text{lin.}} = 0{,}96$$

(Mittelwert), d. h. nahe $= 1$ ist.

Ferner wurde die Absorption von linear polarisiertem und von gewöhnlichem Licht verglichen. Die beiden Platten, die technisch nicht so gut gelungen waren wie die ersten, ergaben die Verhältnisse $V = 0{,}81$ und $V = 0{,}85$. Die Abweichungen von 19 und 15 Proz. von dem Wert 1 sind wohl sicher nicht reell, da bei derart schmalen Linien das Plattenkorn solche Schwankungen verursacht.

Endlich wurde untersucht, ob sich in einem Magnetfeld von 9 Gauß ein Unterschied in der Absorption von rechts- und von linkszirkular polarisiertem Licht nachweisen läßt. Die Aufnahmen ergaben für das Verhältnis V den Wert 1,04, es wurde also kein merklicher Unterschied gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Bedingungen erörtert, unter denen die Möglichkeit besteht, daß die Absorption eines Gases vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt.

2. Es wurde experimentell untersucht, ob bei Ausschaltung bzw. Reduktion aller Störungen (Erdfeld, gaskinetische Zusammenstöße) das Intensitätsverhältnis des Rubidiumdubletts in der Absorption vom Polarisationszustand des anregenden Lichts abhängt. Innerhalb der durch das Plattenkorn bewirkten Fehlergrenzen, welche im Einzelfall etwa 15 Proz. betrugen, war das Intensitätsverhältnis vom Polarisationszustand unabhängig.

3. Es wurde festgestellt, daß bei einer Temperatur von 18° C die *Rb*-Linien bereits erkennbar waren. Da der Dampfdruck bei dieser Temperatur nur $7 \cdot 10^{-8}$ mm beträgt, während die durchstrahlte Schicht 1 m lang war, ergibt sich, daß selbst bei Anwendung eines mäßig auflösenden Spektralapparats noch $3 \cdot 10^{-11}$ g *Rb*-Dampf nachweisbar sind. Die Empfindlichkeit der Absorptionsspektroskopie kommt also für einatomige Dämpfe an diejenige der radioaktiven Untersuchungen oder des Geruchsinns heran.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule und Jena, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 2. August 1926.)

Die Anregungspotentiale des Quecksilberatoms.

Von Ramón G. Loyarte.

Die Bestimmung der Anregungspotentiale und Ionisationspotentiale des Quecksilberatoms nach der Methode des Elektronenstoßes ist seit den Arbeiten von Franck und Hertz[1]) im Jahre 1914 Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Unter diesen zeichnet sich besonders die von Franck und Einsporn[2]) aus, die ausgeführt wurde in der Absicht mittels der elektrischen Methode zu beweisen, daß, was gültig ist für das erste und letzte Glied einer Serie, auch für die übrigen gilt, wie Bohrs Theorie es fordert. Die von Franck und Einsporn erhaltenen Resultate bestätigen diese Idee. Ihre Messungen, deren Genauigkeit sehr groß ist, wurden ausgeführt nach einer photoelektrischen Methode, in einer Anordnung bestehend aus einem Glühdraht, zwei Netzen und einer Platte.

In dem Folgenden geben wir, weil es für das Verständnis notwendig sein wird, eine Tabelle wieder, in der Franck und Einsporn die Resultate ihrer Beobachtungen zusammengestellt haben.

(Die Verfasser haben bei Drucken zwischen 0,01 und 6 mm beobachtet):

1) Franck u. Hertz, Ionisierungsspannung des *Hg*-Dampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457, 1914; Erregung der Resonanzlinie durch Elektronenstöße. Ib. 512.

2) J. Franck u. E. Einsporn, Über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes. Zeitschr. für Phys. **2**, 18, 1920. — E. Einsporn, Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers. Zeitschr. f. Phys. **5**, 208, 1921.

1	2	3	4	5	6	7
Nummer der Linie	Beobachtete Voltzahl	Stärke der Knicke	Wellenlänge	Wellenzahlen	Bezeichnung	Voltzahl berechnet aus der Wellenlänge
1	4,68	Stark bei allen Drucken	2656,5	37643,25	$1S-2p_2$	4,66
		Sehr stark, besonders bei hohen Drucken				
2	4,9		2537	39410,4	$1S-2p_2$	4,86
3	5,32	Schwach bei allen Drucken	2338	—	—	—
			2313	—	—	5,3
		Nur stark " bei mittleren Drucken				
4	5,47		2271	44041	$1S-2p_1$	5,43
5	5,76	Stark bei allen Drucken	2510	46534	$2p_3$	5,73
6	6,04	Schwach bei allen Drucken	"	"	"	"
7	6,30	"	"	"	"	"
8	6,73	Mittelstark bei allen Drucken	1849,6	54004	$1S-2p$	6,67
9	7,12	Stark bei hohen, schwach bei niedrigen Drucken	"	"	"	"
10	7,46	Mittelstark bei allen Drucken	"	"	"	"
11	7,73	Mittelstark bei allen Drucken	1604	62347	$1S-1s$	7,69
12	8,35	Schwach bei allen Drucken	"	"	"	"
13	8,64	Schwach bei allen Drucken	1436	69658	$1S-3p_2$	8,58
14	8,86	Mittelstark bei allen Drucken	1403	71295	$1S-3p$	8,79
			1400	71393	$1S-3d$	8,81
15	9,37	Schwach bei allen Drucken	2656; 2656	37643	$1S-2p_3$,	4,66 + 4,66 = 9,32
16	9,60	Schwach bei allen Drucken	1303	76763	$1S-4p_2$	9,44
			2556	37643	$1S-2p_3$	4,66 + 4,86 = 9,52
			2537	39413	$1S-2p_2$	4,86 + 4,86 = 9,72
17	9,79	Mittelstark bei allen Drucken	2537; 2537	39413	$1S-2p_2$	
			1269	78810	$1S-4p$	9,73
18	10,38	Stark bei niedrigen Drucken; Schwach bei hohen Drucken	1188	84177	$1S$	10,39

Die vierte und fünfte Reihe enthalten beziehungsweise die Wellenlängen und die Wellenzahlen der optischen Linien, die ihnen entsprechen müssen, und die beinahe alle spektroskopisch bekannt sind, oder deren Übereinstimmung gefunden worden ist mit Hilfe der Theorie der Serien.

Für fünf Potentiale finden sich Fragezeichen an diesen Stellen, weil weder die Linien optisch bekannt, noch Glieder der Serien, die ihnen entsprechen könnten, gefunden sind.

Das erste wundert uns nicht — obwohl es Zweifel erweckt wegen der Nummer der Linien —, weil die ultravioletten Linien $1S-mp_1$ ($\lambda = 2656$ Å.-E) und $1S-mp_2$ ($\lambda = 2270$ Å.-E) nicht spektroskopisch beobachtet worden sind, weder in Emission noch in Absorption; doch ist die zweite von ihnen nach Bloch[1]) 1923 in der kondensierten Entladung beobachtet worden. Wir glauben, daß die Erklärung hierfür gegeben werden könnte sowohl durch das Auswahlprinzip wie durch die Tatsache, daß die in einem angeregten Atome aufgesammelte Energie durch Zusammenstoß[2]) an ein anderes Atom entweder auch in Form von Anregungsenergie abgegeben werden, oder zwischen den zusammentreffenden Atomen in Form von kinetischer Energie verteilt werden kann, wie wir in diesem Falle annehmen müssen; aber besonders fiel uns auf, daß man die Glieder der Serien, welchen sie entsprechen müßten, nicht auffand.

Wir fragten uns deshalb: Sollten diese Potentiale nicht einfach vorgetäuscht sein durch ein anderes kleineres, das entweder dem Quecksilber selbst eigentümlich ist oder einer anderen Substanz, die aus irgendeinem unvorhergesehenen Grunde sich in der Röhre befindet?

Mit diesen und anderen Gedanken fingen wir die vorliegende Untersuchung an.

Die Röhre, die wir gebrauchten, hat nur ein Netz; es besteht aus einer Platte von Nickel mit feinen Durchbohrungen von 0,5 mm Durchmesser in dem zentralen Teile und sonst von 1 mm; diese Siebplatte wurde in Form eines Prismas von viereckigem Querschnitt und mit Seitenlänge von 3 cm gebogen. In 2 mm Abstand davor befand sich die Platte aus demselben Metall. Die Länge der beiden Stücke betrug 9 cm.

Der Glühdraht war ein kleines Stückchen von dem Metallfaden einer Radiotelephonlampe der Western Compagnie. Dieser Metallfaden besteht aus einem feinen mit Barium- und Strontium-Oxyd überzogenen Platinstreifen; der Draht bildete mit seinen Zuleitungen die Figuren-

1) Leon Bloch, Ionisation et Resonance des Gaz et des Vapeurs (Recueil de Conferences-Rapports), Ausgabe von 1925, S. 56.

2) Klein u. Rosseland, Über Zusammenstöße zwischen Atomen und freien Elektronen. Zeitschr. f. Phys. 4. 89. 1921 und G. Cario und J. Franck, Über sensibilierte Fluoreszenz von Gasen. Zeitschr. f. Phys. 17, 202, 1923.

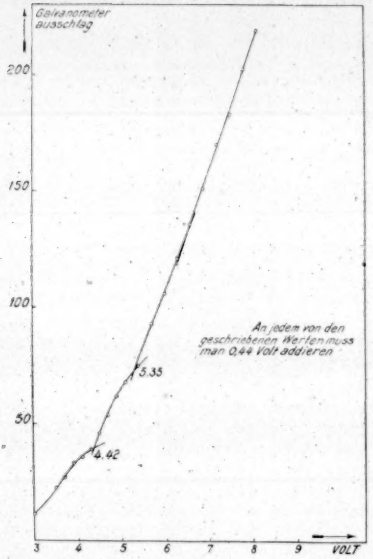


Fig. 1.

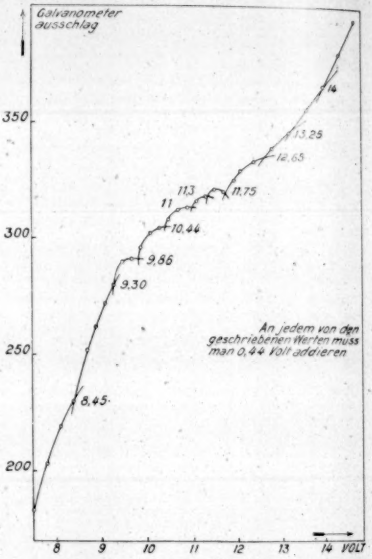


Fig. 1'.

achse der Platte und des Netzes. Die 0,5 mm-Öffnungen des letzteren standen dem Glühdraht gegenüber.

Wenn das Netz aus einer Platte mit sehr feinen Öffnungen besteht, erreicht man, daß die Linien, die zwischen Netz und Glühdraht angeregt werden, nur sehr wenig Licht nach der Platte senden. In diesem Falle würde die photoelektrische Wirkung erst dann deutlich auftreten, wenn die Elektronen die Atome zwischen Netz und Platte anregten. Wenn die bremsende Potentialdifferenz zwischen Platte und Netz kleiner ist als das Potential, das man nachweisen will, entstehen die Knicke in der Kurve, die den Strom als Funktion der Potentialdifferenz zwischen Netz und Glühdraht darstellt, aus zwei Ursachen: Erstens weil die Elektronen, die die Atome anregen, ihre kinetische Energie verlieren, so daß sie das Gegenfeld nicht überwinden können; zweitens aber werden sie auch hervorgerufen von den an der Platte durch die Strahlung der angeregten Atome ausgelösten Photoelektronen.

Im Falle, daß diese Emission bedeutend genug ist, werden die Scheitelpunkte der Knicke erscheinen, wenn die Linie eben unter dem Netze angeregt wird, weil der photoelektrische Effekt, d. h. der Verlust der Platte von negativer Elektrizität, in diesem Augenblicke bedeutend herabgesetzt wird.

Es wäre dann möglich, außerhalb des Ionisationspotentials zu beobachten, was von besonderem Interesse sein würde, weil man feststellen könnte, ob vielleicht Potentiale erscheinen, die gewisse von uns in den Messungen von Franck und Einsporn bemerkte Tatsachen bestätigen würden.

Ist das elektrische Feld zwischen Netz und Platte genügend klein, dann werden die Wirkungen der Ionisation, wenn das entsprechende Potential erreicht wird, sich nicht weiter bemerkbar machen, und auf der anderen Seite von diesem Punkte können Potentiale sichtbar werden, die der Summe anderer kritischer Potentiale entsprechen.

Die Kurven Fig. 1 u. 1' geben in graphischer Darstellung unsere Resultate[1]). Alle Potentiale

1) Es wird vielleicht überraschen, daß es mit einem Netz möglich gewesen ist diese Kurve zu beobachten. Die Erklärung liegt darin, daß der photoelektrische Effekt an der frischen Nickelplatte sehr groß ist. Nach mehreren Beobachtungsreihen ist der Effekt bedeutend herabgesetzt und die Kurve, die beobachtet wird bei einer Temperatur von 30 C, läßt kaum kleine Knicke, den Potentialen von intensiven Linien entsprechend, erkennen. Wie bekannt, ist die Intensität der Knickpunkte abhängig von gewissen Relationen zwischen der mittleren Weglänge zweier Zusammenstöße und dem Abstande der Platte von dem Netze.

sind zu korrigieren durch Addition von 0,44 Volt; um diesen Betrag mußten die 4,42 Volt (siehe Fig. 1 u. 1') erhöht werden, um, wie üblich, das Anregungspotential der Linie 2537 Å.-E zu erhalten. Man schaltet damit die Fehler aus, die von der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen und anderen bekannten Ursachen herrühren. Man kommt in dieser Weise zu folgenden Potentialen:

1.	4,86	7.	11,44
2.	5,79	8.	11,74
3.	8,89	9.	12,19
4.	9,74	10.	13,09
5.	10,30	11.	13,69
6.	10,88	12.	14,44

Auch andere Knicke können in dem ersten Teil der Kurve (Fig. 1) bemerkt werden, z. B. an den Stellen in der Nähe der Potentiale 6,67 und 7,73. Da aber nur wenige Beobachtungen in dieser Gegend vorliegen, weil, wie wir schon bemerkten, unsere Aufmerksamkeit auf den weiteren Verlauf der Kurve gerichtet war, kann sie hier nicht alle Einzelheiten wiedergeben. Trotzdem ist die Tatsache auffallend, daß nicht an verschiedenen Stellen zwischen den Potentialwerten 5,70 und 8,86, deutliche Knicke auftreten und daß die Knicke so ausgeprägt sind oberhalb des Potentials 9,73. Wir glauben, daß diese Tatsache, die so geringfügig erscheint, von Wichtigkeit ist.

Wir werden jetzt zeigen, daß sowohl die fünf Potentiale mit Fragezeichen aus Franck und Einsporns Tabelle, für welche keine entsprechenden optischen Linien bekannt sind, und welchen man ebensowenig Glieder der Serien zuordnen konnte, als auch andere Punkte, die von den erwähnten Beobachtern scheinbar verworfen worden sind[1], (einige von ihnen erscheinen in den Beobachtungen bei 50° C, und alle in denen bei 158° C), und außerdem einige von den von uns beobachteten Punkten erhalten werden, wenn man zu den Potentialen, für welche entsprechende optische Linien oder Glieder einer Serie bekannt sind, den Wert 1,4 oder das Doppelte oder Dreifache davon addiert. Daraus folgt, daß entweder das Quecksilber ein Potentialwert von diesem Betrage besitzt oder, was wahrscheinlicher ist, daß in der Röhre eine andere Substanz zugegen war, deren Ursprung wohl in dem oder den Oxyden, mit welchen der Glühdraht überzogen ist, zu suchen wäre.

Fangen wir mit den fünf erwähnten Potentialen an. In nachfolgender Zusammenstellung sind sie in der ersten Reihe aufgeführt, in der zweiten finden sich die Werte, die man erhält, wenn man zu einwandfrei nachgewiesenen Potentialen 1,4 Volt oder ein Vielfaches davon addiert.

1	2
Potentiale aus den Beobachtungen von Franck u. Einsporn	berechnet als 1.4
6,04	4,66 + 1,4 = 6,06
6,30	4,9 + 1,4 = 6,30
7,12	5,73 + 1,4 = 7,13
7,46	4,66 + 2 · 1,4 = 7,46
8,35	5,47 + 2 · 1,4 = 8,27

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die numerische Übereinstimmung vollkommen; die Abweichungen sind im allgemeinen bedeutend kleiner als 1 Proz. Die Summationspotentiale müssen wenigstens in allen Fällen erscheinen, wo die Addition des Potentials 1,4 die Potentiale kräftigt, die starken Linien entsprechen. Wenn die Summe mit einem anderen Potentiale koinzidiert oder in seine unmittelbare Nähe fällt, bleibt es natürlich unbestimmt, ob der Knick dem letzteren zuzuschreiben ist. Die folgende Zusammenstellung wird die Sache beleuchten.

In der ersten Reihe finden sich alle die Potentiale, die in den Beobachtungen von Franck und Einsporn bei 6 mm Druck aufgeführt sind; in der zweiten die Werte der definitiven Tabelle, die sie geben, und in der dritten, was wir als Ursprung der Potentiale angeben können.

1	2	3
4,68	4,68	Serienglied (die Linie ist nicht beobachtet worden)
4,9	4,9	Linie
5,3	5,32	Linie
5,47	5,47	Linie (optisch beobachtet erst 1923)
5,70	5,76	Linie
? 6,06	? 6,04	4,66 + 1,4 = 6,06
? 6,32	? 6,30	4,9 + 1,4 = 6,30
6,7	6,73	Linie und 5,3 + 1,4 = 6,7
? 6,86	—	5,47 + 1,4 = 6,87
? 7,06	? 7,12	5,73 + 1,4 = 7,13
? 7,43	? 7,46	4,66 + 2 · 1,4 = 7,46
7,75	7,73	Linie und 4,9 + 2 · 1,4 = 7,7
? 8,12	—	6,73 + 1,4 = 8,13 und 5,3 + 2 · 1,4 = 8,1
? 8,35	? 8,35	5,47 + 2 · 1,4 = 8,27
8,56	8,64	Linie und 5,73 + 2 · 1,4 = 8,53
8,85	8,86	Linien und 4,66 + 3 · 1,4 = 8,86
? 9,21	—	7,75 + 1,4 = 9,15 und 4,9 + 3 · 1,4 = 9,10
9,38	9,37	4,66 + 4,66 = 9,32 und 6,7 + 2 · 1,4 = 9,5 (schwach)
9,61	9,60	Linie und 4,66 + 4,9 = 9,56
9,86	9,79	4,9 + 4,9 = 9,8 (stark) und 5,73 + + 3 · 1,4 = 9,93 (sehr schwach)
	10,38	Linie und 8,89 + 1,4 = 10,29

Die völlige Übereinstimmung überall in der Tabelle macht jeden Kommentar überflüssig.

Wir werden nun übergehen zu den von uns gefundenen Werten: bei den vier ersten

[1] Die Dissertation ist nicht veröffentlicht worden, und weder in der zitierten Arbeit noch in der Ergänzung: E. Einsporn, Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers, wird irgendwelche Aufklärung darüber gegeben.

ist nichts zu untersuchen, da sie gut bekannten Linien entsprechen; die übrigen sind aufgeführt in der Reihe 1 der nachfolgenden Tabelle, in deren zweiter Reihe sich die Summen der Potentiale, die sie hervorbringen, finden.

In dieser Gegend erscheinen in einigen Intervallen verschiedene, wenig voneinander abweichende Summationspotentiale, so daß man nicht die Knicke aller Summationspotentiale[1]) erwarten kann, so wenig wie große Genauigkeit. Trotzdem sind einige von solchen Knicken so ausgesprochen und andere unterscheiden sich soviel von den Summen der Potentiale, mit welchen Linien oder Reihenglieder korrespondieren, daß die Potentiale, die ihnen entsprechen, genügend genau sind, um daraus mit Sicherheit schließen zu können auf die Bestätigung der Tatsache, die durch die fünf Potentiale in Franck und Einsporns definitiver Tabelle, sowie durch drei weitere in der Kurve der Beobachtungen von denselben Autoren unter 6 mm Druck, dargestellt wird.

1	2
Potential	Ursprung
10,3	1 S und $8{,}89 + 1{,}4 = 10{,}29$
* 10,88	$4{,}68 + 4{,}68 + 1{,}4 = 10{,}76$; $4{,}68 + 4{,}86 + 1{,}4 = 10{,}94$
11,44	$5{,}73 + 5{,}73 = 11{,}46$; $6{,}73 + 4{,}68 = 11{,}41$
* 11,74	$10{,}38 + 1{,}4 = 11{,}78$; $8{,}89 + 2 \cdot 1{,}4 = 11{,}69$
** 12,19	$5{,}47 + 6{,}73 = 12{,}20$; $4{,}68 + 4{,}68 + 2 \cdot 1{,}4 = 12{,}16$; $4{,}68 + 4{,}86 + 2 \cdot 1{,}4 = 12{,}34$
* 13,09	$10{,}3 + 2 \cdot 1{,}4 = 13{,}1$; $8{,}89 + 3 \cdot 1{,}4 = 13{,}09$
13,69	$8{,}89 + 4{,}68 = 13{,}57$; $8{,}89 + 4{,}86 = 13{,}75$
14,44	$7{,}73 + 6{,}73 = 14{,}46$; $9{,}79 + 4{,}68 = 14{,}47$

Die Potentiale, deren Erscheinen nur erklärbar ist, wenn man zu Potentialen, denen optische Linien oder Serienglieder entsprechen, das Potential 1,4 addiert, sind mit Sternchen bezeichnet.

Ein Wert, der mit zwei Sternchen hervorgehoben ist, entsteht durch die Überlagerung von drei Summen innerhalb eines kleinen Intervalls, und übereinstimmend damit ist der Knick (11,5, ohne Korrektion; siehe die Kurve) sehr ausgesprochen; dasselbe könnte man von den drei folgenden sagen.

Es ist jetzt notwendig zu fragen, welches der Ursprung des Summationspotentials 1,4 ist; ob es dem Quecksilber angehört oder einer anderen Substanz, die unvorhergesehenerweise sich in der Röhre befand.

Merkwürdigerweise koinzidiert der Wert mit sehr großer Genauigkeit mit dem Potential von Cäsium. Wir haben bisher dieses Potential 1,4 nicht direkt beobachtet, wenn die Potentialdifferenz zwischen dem Glühdraht und dem Netz diesen Wert oder den doppelten oder dreifachen usw. ausmachte (es ist klar, daß dieser Wert sich auch nicht in den Messungen von Franck unb Einsporn findet). Dagegen macht er sich vollkommen klar und definiert bemerkbar in den Summen, die mit den schon erwähnten Potentialen gebildet sind; in diesem Falle ist die Potentialdifferenz zwischen dem Netz und dem Glühdraht eine solche, daß das Potential 1,4 Volt oder $2 \cdot 1{,}4$ usw. Volt sehr nahe an den Glühdraht heranrückt. Dieses alles stützt die Annahme, daß für dieses Potential sehr wohl eine Substanz verantwortlich sein könnte, die aus dem Glühdraht verdampft. Diese Substanz würde nur in der unmittelbaren Nähe des Glühdrahts in Dampfform vorhanden sein.

Auch besteht die Möglichkeit, daß dem Quecksilber eine anormale Reihe zukommt, wie dieses schon für Thallium, seinem Nachbar in der periodischen Reihe, beobachtet wurde. Dr. Adolf T. Williams und ich beschäftigen uns im Augenblicke damit dieses zu untersuchen.

La Plata, Universidad Nacional.

(Eingegangen 9. Juni 1926.)

1) Es ist klar, daß die Summen, von deren Summanden einer sehr schwach ist — und die Intensität hängt sehr vom Druck ab — nicht erscheinen oder sehr wenig ausgesprochen sein werden.

Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Karl Wolf.

Die bisherigen Messungen über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Gase[1]) ergaben im Druckbereich von 1 bis 350 Atmosphären bei Druckintervallen von je 20 oder 10 Atmosphären einen linearen Verlauf. Wenn eine Abweichung von der Linearität in Frage kam, so war sie höchstens bei sehr niederen Drucken zu erwarten, d. h. unterhalb einer Atmosphäre. Es liegen hier nur einige Messungen bei 3—4 verschiedenen Drucken zwischen einer halben und einer Atmosphäre vor[2]). Sie sind zum Teil bei sehr tiefen Temperaturen gemacht und dienen nicht speziell zur systematischen Feststellung der Druckabhängigkeit, sondern zur Mittelwertsbestimmung von Absolutwerten. Es war daher wünschenswert, einige systematische Messungen zwischen

1) Tangl. Ann. d. Phys. **10**, 768, 1903; **23**, 559, 1907; **26**, 59, 1908; Occhialini, Physik. Zeitschr. d. 669, 1905; Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 160, 1923; Occhialini-Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913.

2) Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923; Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.

Vakuum und einer Atmosphäre zu machen, besonders unterhalb einer halben Atmosphäre, die sich auf verschiedene Gase ausdehnen. Über derartige Messungen an N_2, O_2, H_2, CO_2, NH_3 und H_2O, die auf Anregung von Herrn Geheimrat Wien in München unternommen wurden, soll hier vorläufig berichtet werden, ohne daß freilich eine restlose Deutung aller dabei auftretenden Erscheinungen gegeben werden kann. Weitere eingehendere Untersuchungen hierüber sind im Gange und werden nebst einer ausführlichen Diskussion der Resultate an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die von Herweg[1]) angegebene:

Zwei lose gekoppelte hochfrequente Schwingungskreise erzeugen durch Überlagerung Schwebungen von der akustischen Frequenz ν, die durch ein Telephon hörbar gemacht werden. Enthält der eine Schwingungskreis (Frequenz n) den Versuchskondensator C, in den als Dielektrikum das zu untersuchende Gas eingefüllt wird, so ist die Änderung der akustischen Frequenz $\Delta\nu$ direkt proportional der Änderung der Dielektrizitätskonstanten $\Delta\varepsilon$. Der andere Schwingungskreis besitzt die konstante Schwingungszahl n'. Es gilt, wenn n_0 die hochfrequente und ν_0 die akustische Frequenz bei evakuiertem Kondensator bedeuten, folgende Rechnung:

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}},$$

hieraus folgt:

$$\frac{\Delta n}{n/2} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}. \qquad (I)$$

Der Fehler ist kleiner als 1 Proz., wenn man in dieser Gleichung setzt:

$$\varepsilon = 1,$$
$$n = n_0.$$

Ferner ist:

$$\Delta n = n - n_0 = \nu - \nu_0,$$
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - 1,$$

also wird:

$$\nu - \nu_0 = (\varepsilon - 1)\frac{n_0}{2},$$

d. h. $(\nu - \nu_0)$ ist proportional $(\varepsilon - 1)$.

Ist die Gesamtkapazität des variablen Kreises kleiner als C, so kommt zu Gleichung I noch eine additive Konstante hinzu, die aber bei allen Versuchen dieselbe ist und deshalb bei relativen Messungen weggelassen werden kann. ν kann beliebig genau durch Vergleich des Telephontones mit einem Normalstimmgabelsatz bestimmt werden. (Die verwandten Königschen Normalstimmgabeln besitzen außerordentlich präzise Schwingungszahlen.)

Man stellt entweder auf Schwebungsfreiheit zwischen Telephon und Stimmgabel ein, oder zählt die entstehenden Schwebungen. Durch Verschiebung des Nullpunktes ν_0 kann eine beliebige Variation des Bereiches der zählbaren Schwebungen erreicht werden, so daß ν im Bereiche von 100 bis etwa 1300 genau gemessen werden kann. Diese Methode erwies sich als sehr zuverlässig und führte zu gut reproduzierbaren Meßresultaten.

Die Genauigkeit der Messungen ist wesentlich bedingt durch die Konstanz der Frequenzen n und n'. Durch weitgehende Schutzmaßnahmen wurde erreicht, daß für $n \approx 10^6$ die durch Inkonstanz hervorgerufene Änderung von n während einer Messung kleiner als 1 war. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten konstant gehalten.

Die einzelnen Punkte wurden so gewonnen, daß in den vollständig evakuierten Kondensator (Frequenz ν_0) Gas eingelassen wurde, bis der gewünschte Druck erreicht war. Hierauf wurde ν bestimmt, nachdem es konstant geworden und während genügend langer Zeit konstant geblieben war. Nach dem Auspumpen wurde die Messung nur dann berücksichtigt, wenn ν_0 wieder genau erreicht wurde und wenn bei mindestens 3 Messungen ν denselben Wert hatte. Hierdurch war die Richtigkeit der Messung gewährleistet und die einzelnen Punkte einer Kurve wurden nicht kontinuierlich, sondern in beliebiger Reihenfolge unabhängig voneinander gewonnen. Da das Hauptgewicht auf hohe Empfindlichkeit gelegt wurde, um möglichst kleine Druckbereiche zu messen, können die an verschiedenen Tagen gemachten Meßreihen nicht absolut genau verglichen werden wegen der durch Barometerstand, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, mechanische Erschütterungen, Laden der Batterien usw. bedingten Veränderungen der Schwingungskreise. Während ein und derselben Meßreihe gelang es obige Störungen auszuschalten.

Die Resultate waren folgende:

Als Abszissen sind die Drucke p in Millimeter aufgetragen, als Ordinaten $(\nu - \nu_0) = \text{const} \cdot (\varepsilon - 1)$.

Fig. 1 stellt die Messungen an H_2, O_2, N_2, CO_2 dar. Diese Gase zeigen danach vollkommene Linearität auch bei kleinen Drucken.

Fig. 2 gibt die Druckabhängigkeit von Wasserdampf bei 21,5° C. (Man beachte zunächst nur Kurve I und II.) Es tritt hier bei einem bestimmten Druck bzw. bei bestimmtem ε ein scharfer Knick auf, und zwar wächst ε von diesem Punkte an viel stärker mit p als im

1) Verh. d. Phys. Ges. **21**, 572, 1909.

unteren Teil. Beide Zweige der Kurve sind vollkommen linear. Diese Erscheinung wurde vor kurzem an Wasserdampf bereits durch C. T. Zahn festgestellt[1]). Zahn deutete auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Neigung des oberen Astes der Kurve (die Neigung wird mit wachsender Temperatur rasch geringer, während der Knick nach rechts wandert) die Erscheinung durch Adsorption.

Eine von bestimmtem Druck an an den Kondensatorwänden adsorbierte Wasserschicht, deren Dicke proportional dem Druck wächst,

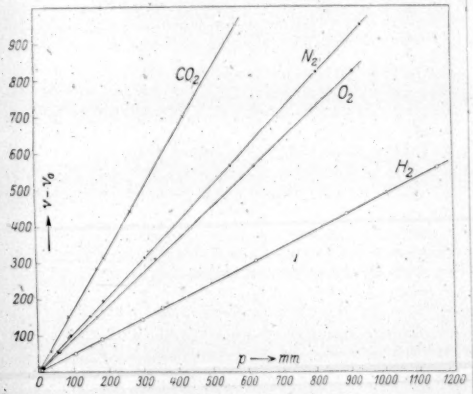


Fig. 1.

erhöht die Kapazität und dadurch die mittlere Dielektrizitätskonstante. Hiernach soll die Neigungsänderung α des oberen Teiles gegenüber dem unteren Teil der Kurve nur bedingt sein durch das Verhältnis der Dicke der adsorbierten Schicht zum Plattenabstand d des Kondensators. Es wurden deshalb vom Verfasser drei verschiedene Messungen mit drei Kondensatoren von gleicher Kapazität, aber verschiedenen Plattenabständen d durchgeführt. Es war bei Kurve I $d = 0{,}05$ cm (Zahn benutzte nur diesen Plattenabstand), bei II $d = 0{,}2$ cm.

Obwohl sich die Plattenabstände wie 1 : 4 verhalten, sind die Neigungsänderungen α_1 und α_2 nicht wesentlich verschieden.

Diese Tatsache scheint der Zahnschen Erklärung des Knickes zu widersprechen. Ob die Verschiebung des Knickpunktes bei I und II mit den Kondensatorabständen zusammenhängt, oder auf sonstige Einflüsse zurückzuführen ist, wird noch genauer untersucht werden. Ebenso bedarf die Deutung der Kurve III, die mit einem Kondensator vom Plattenabstand $d = 0{,}007$ cm gemessen wurde, noch näherer Untersuchung. Hier scheinen wohl Adsorptionserscheinungen eine größere Rolle zu spielen, als bei I und II.

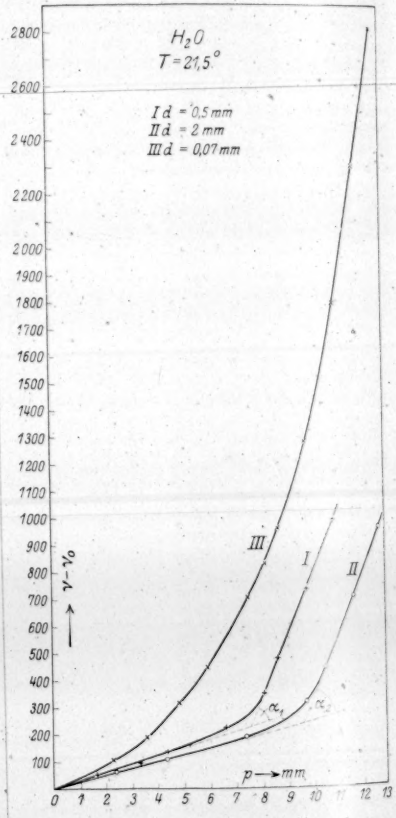


Fig. 2.

Fig. 3 gibt die Messungen an Ammoniakgas bei 15,6° C wieder, und zwar ebenfalls mit den Kondensatoren I, II und III. Die Kurven zeigen ebenfalls einen Knick zwischen zwei linearen Ästen, der jedoch weniger scharf ist als bei Wasserdampf und außerdem im Gegensatz zu Wasserdampf eine geringere Neigung im oberen Ast bewirkt. Während also bei Wasserdampf von einem bestimmten Punkte

1) Phys. Rev. **27**, 329, 1926.

an ε mit steigendem Druck stärker zunimmt als bei kleinen Drucken, nimmt bei Ammoniak

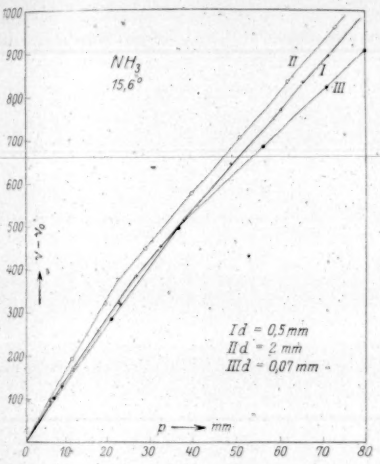


Fig. 3.

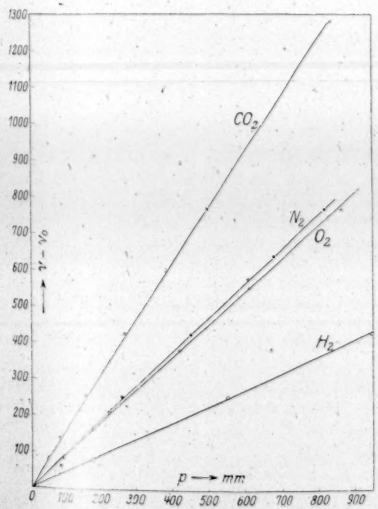


Fig. 4.

ε oberhalb des Knickes schwächer zu als bei niederen Drucken.

Die Kurve, die mit dem ganz engen Kondensator III gemessen wurde, ist von den beiden anderen nicht wesentlich verschieden. Sie besteht ebenfalls aus zwei linearen Teilen, während die analoge Kurve für Wasserdampf erst im obersten Teil gerade wird.

Nach diesen Ergebnissen wurden auch die Gase H_2, N_2, O_2, CO_2, die wie Fig. 1 zeigt, linear verlaufen, wenn der Kondensatorplattenabstand $d = 0{,}05$ cm beträgt, nochmals mit dem Kondensator III $d = 0{,}007$ cm gemessen. Fig. 4 zeigt, daß die Kurven auch hier vollkommen linear sind, so daß eine eventuelle Einwirkung von adsorbierten Schichten, deren Dicke im ganzen Bereich nicht genau proportional dem Druck ist (was nach bisherigen Adsorptionsmessungen sicher anzunehmen ist), unterhalb der Fehlergrenze liegt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Dicke einer solchen Schicht bei der Annahme $\varepsilon \approx 1{,}5$ (das ist nach Linde der mittlere Wert für verflüssigte Gase) kleiner sein müßte als etwa 10^{-7} cm.

Die Abweichungen der Absolutwerte in Fig. 4 von denen in Fig. 1 sind wohl im wesentlichen auf größere Reinheit der bei den Messungen von Fig. 4 benutzten Gase zurückzuführen.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 3. August 1926.)

Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme eines Gases auf festen Körpern vom Drucke und die Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption.

II. Mitteilung.

Von Boris Iliin.

§ 1.

In meiner ersten vorläufigen Mitteilung „Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen“[1]) sind die vorläufigen Resultate über die Frage von „der Erweiterung des Anwendbarkeitsgebietes der Gleichungen von Gibbs und Szyszkowski auf alle möglichen Fälle der Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener sich berührender Phasen“ (aus meiner Mitteilung I, S. 498) kurz gegeben worden. Im weiteren habe ich auf Grund einer von mir früher[2]) erhaltenen

1) Iliin, Physik. Zeitschr. **26**, 497, 1925.
2) Iliin, Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 431, 1925; Zeitschr. f. Phys. **33**, 435, 1925.

Gleichung

$$\sigma(o) = \sigma(c) + \frac{Q}{S} \qquad (1)$$

die Formel Szyszkowskis, die er für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen „σ" von der Konzentration C gegeben hat, für die Abhängigkeit der Adsorptionswärme Q vom Drucke „C" benutzt, womit auch eine Verallgemeinerung der Gesetze der Oberflächenspannung von Lösungen auf die Erscheinungen der Gasadsorption erreicht wurde.

Die gute Übereinstimmung der von mir erhaltenen theoretischen Gleichung[1])

$$\frac{Q}{S} = b \log_{10}(ac + 1) \qquad (2)$$

mit den experimentalen Daten (siehe die Tabellen I—IV und Fig. 1 u. 2 meiner Mitteilung I) bestätigt die Richtigkeit der erwähnten theoretischen Vorstellungen bereits vollkommen genügend[2]). Die Konstanten der Gleichungen (2) „Sb" und „a" waren jedoch in dieser Mitteilung nur empirisch.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß man diese empirischen Konstanten berechnen oder daß man, was dasselbe ist, die anderen Größen, wie die Oberfläche von 1 g Kohle S_1, die Adsorptionskapazität A_∞, die Oberflächenspannung der Kohle $\sigma(o)$, die Konstante „a" der Isotherme Langmuirs, welche früher sämtlich aus anderen Daten bekannt waren, erhalten kann.

Diese neuen Resultate machen die von mir erhaltene Gleichung (2) nicht nur sehr wahrscheinlich, sondern durchaus wirklich.

§ 2. Zusammenhang zwischen den Adsorptions- und Oberflächenkonstanten.

An der Trennungsgrenze zweier sich berührender Phasen haben wir folgende Gleichungen:

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma, \qquad \text{(Gleichung von Gibbs)} \qquad (3)$$

$$\sigma(o) - \sigma(c) = b \log_{10}(ac + 1) \qquad \text{(Gleichung von Szyszkowski)} \qquad (4)$$

oder

$$\frac{Q}{S} = b \log_{10}(ac + 1), \qquad (2)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot c}{c + a}, \qquad \text{(Isothermengleichung Langmuirs)} \qquad (5)$$

wo Γ die Menge des pro 1 cm² adsorbierenden Gases entsprechend dem Gasdrucke „C" ist; a und Γ_∞ sind Konstanten; Γ_∞ ist gleich Γ bei $c = \infty$.

Differenzieren wir die Gleichung (4)

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{b \cdot a \cdot 0{,}434}{ac + 1}. \qquad (6)$$

Setzen wir jetzt in (6) anstatt $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ die ihr gleiche Größe $\frac{1}{c} RT\Gamma$ aus der Gleichung von Gibbs ein, so erhalten wir

$$\frac{1}{c} RT\Gamma = \frac{0{,}434 \cdot b \cdot a}{ac + 1} \quad \text{oder} \quad \Gamma = \frac{0{,}434 \frac{b}{RT} \cdot c}{c + \frac{1}{a}},$$

d. h. die Gleichung der Isotherme von Langmuir[1]). Hieraus folgt:

$$\Gamma_\infty = 0{,}434 \frac{b}{RT} \qquad (7)$$

und

$$a = \frac{1}{a}. \qquad (8)$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von Langmuir zur Berechnung der Zahl der adsorbierten Molekeln Γ_∞ einer fetten Säure bei den Oberflächenspannungserscheinungen wässeriger Lösungen dieser Säuren benutzt, weil man in diesem Falle „b" aus dem empirischen Verlaufe der Oberflächenspannung „σ" mit der Konzentration „C" berechnen und Γ_∞ auf empirischem Wege nicht finden kann.

In unserem Falle „der Adsorption eines Gases oder Dampfes auf einem festen Körper" werden alle Größen, welche in die Gleichungen (7) und (8) eingehen, Γ_∞ und a, „b" und „a" experimentell berechnet.

Γ_∞ und a werden aus der Isotherme der Gasadsorption, „b" und „a" aber aus dem experimentellen Gange der Adsorptionswärme Q in Abhängigkeit von „C" nach der Gleichung $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$ bestimmt.

1) S bezeichnet in meiner Gleichung die Oberfläche der zum gegebenen Versuche genommenen Menge eines Adsorbens, d. h. eine Konstante bei gegebener Menge des Adsorbens. S_1 ist die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle.

2) Heute haben wir auf diesem Gebiete neue Daten von A. Magnus u. M. Braner, Über die Wärmetönung bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 140, 1926 (theoret. Formel von R. Lorenz) und von A. G. R. Whitehouse, The Heat of Adsorption of Gases by Coal and Charcoal. Journ. of the Soc. of Chemic. Industry **45**, 13, 1926. Im Zusammenhang mit meinen Gleichungen stehen noch die interessanten Resultate einer Arbeit von L. Wöhler und M. Rabinowitsch, Über die kalorimetrische Oberflächenbestimmung verglimmender Oxyde. Kolloid-Zeitschr. **38**, 111, 1926.

1) Diese Analyse ist von Langmuir ausgeführt worden. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.

Daher kann man jetzt die Konstanten der Gleichung (2) „Sb" und „a", welche in den Tabellen meiner Mitteilung I empirisch gewählt[1]) wurden, auf Grund der Gleichungen (7) und (8) theoretisch berechnen. Damit ist jede Willkür in der Gleichung (2) ausgeschlossen und ein neuer Beweis ihrer Richtigkeit geliefert. Tabelle I bringt diesen Beweis.

§ 3. Berechnung der empirischen Konstanten „a" und „Sb" in der Gleichung $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$.

Die Konstante „a" ist gleich $\frac{1}{\alpha}$, wo „α" in die Gleichung der Adsorptionstherme Langmuirs

$$A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha} \qquad (5')$$

eintritt.

α wurde aus den experimentellen Punkten auf der Adsorptionsisotherme nach der Formel

$$\alpha = \frac{c'' y - c'}{1 - y}, \quad y = \frac{A''}{A'} \cdot \frac{c'}{c''} \qquad \text{(Methode I)}$$

oder nach der Formel

$$\alpha = \left(\frac{c'' - c'}{\left(\frac{c''}{A''} - \frac{c'}{A'}\right) A} - 1 \right) \qquad \text{(Methode II)}$$

berechnet. A' und A'' sind die Werte der Adsorptionskapazität auf den experimentellen Isothermen für 1 g Kohle, welche den Drücken c' und c'' entsprechen. $A = S_1 \cdot \Gamma$, wo S_1 die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle ist.

$A_\infty = S_1 \cdot \Gamma_\infty$ wurde aus der experimentellen Isotherme nach den Formeln

$$A_\infty = A \frac{c + \alpha}{c} \qquad \text{(Methode I)}$$

oder

$$A_\infty = \frac{c'' - c'}{\frac{c''}{A''} - \frac{c'}{A'}} \qquad \text{(Methode II)}$$

berechnet.

Anstatt „Sb" aus den Gleichungen (2) zu berechnen, wurden A_∞ (aus der Adsorptionsisotherme) und $\frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$ (aus der Adsorptionswärme, aus den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I) unabhängig voneinander berechnet und miteinander verglichen.

Die weiter unten gegebene Tabelle I zeigt die Übereinstimmung sowohl der Konstanten $\frac{1}{\alpha}$ und „a", wie auch der Konstanten A_∞ und $\frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$.

Diese Übereinstimmung ist vollkommen genügend, wenn wir berücksichtigen, daß die experimentellen Isothermen der Gasadsorption die Gleichung Langmuirs $A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha}$ nicht vollkommen befriedigen.

Die hier gegebenen Tabellen zeigen, daß die Konstante A_∞ mit zunehmendem Drucke „C" wächst (Tabelle II u. III), die Konstante α aber bei Benutzung einer größtmöglichen Länge der experimentellen Isotherme bei ihrer Berechnung scheinbar abnimmt (siehe Tabelle IV: für $C = 53{,}1$ bis $74{,}7$ ist $\alpha = 195$; für $C = 17{,}7$ bis $74{,}7$ ist $\alpha = 144$) und daß sie den minimalen Wert bei kleinen und größten Drücken hat (Tabelle V)[1]).

Da das Gebiet des asymptotischen Verlaufes der Isotherme (wo „c" groß ist und α scheinbar konstant und minimal wird) in den von mir für die Berechnung von α und A_∞ benutzten Isothermen von N_2, CO_2 und NH_3 noch lange nicht erreicht ist, so ist das berechnete α größer als der Grenzwert α_{lim}; umgekehrt ist A_∞ kleiner als der Grenzwert A_{lim}. Bei Vorhandensein eines größeren Druckgebietes, als des zur Verfügung stehenden (was auch unseren Bedingungen entspricht), muß α_{lim} kleiner als das von mir berechnete α und umgekehrt A_{lim} größer als das von mir berechnete A_∞ sein. Daher sind die kleinsten Werte von α und die größten Werte von A_∞ wahrscheinlicher, jedoch kann man auch sie noch nicht als Grenzwerte betrachten. Damit ist es zu erklären, warum in einzelnen Fällen

$$\frac{1}{\alpha} < a \text{ und } A_\infty < \frac{0{,}434 S_1 \cdot b}{RT}$$

ist. Außerdem habe ich absichtlich die Werte a und $S_1 b$ aus den von mir früher erhaltenen Tabellen I—IV[2]) gewählt, wo diese „a" und $S_1 \cdot b$ rein empirisch ohne Berücksichtigung der jetzt angeführten theoretischen Erwägungen gefunden wurden. Demnach stellt die Gleichung $Q = S \cdot b \log_{10}(ac + 1)$ nicht nur die experimentelle Abhängigkeit Q vom „C"

1) Die Tabellen I—IV waren von mir bereits erhalten, bevor ich die Gleichungen (7) u. (8) auf sie angewandt habe (Physik. Zeitschr. **26**, 499, 1925). Es muß bemerkt werden, daß in den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I bei Versuchen mit N_2 und CO_2 die Kohlenmenge von A. Titoff gleich 10,6 g genommen wurde, so daß in diesem Falle $S = 10.6 \cdot S_1$ ist; bei Versuchen mit NH_3 wurden jedoch nur 3,8 g Kohle genommen, so daß hier $S = 3{,}8\, S_1$ ist und endlich bei den Versuchen vom Lamb und Coolidge mit Dämpfen ist $S = S_1$. Wie schon gesagt, ist S_1 die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle.

1) Dabei wurde jede Konstante aus zwei an verschiedenen Stellen der experimentellen Kurve gewählten Punkten berechnet.

2) Physik. Zeitschr. **26**, 497, 1925.

Tabelle I.

Adsorbiertes Gas	α	$\frac{1}{\alpha}$	a	A_∞	$\frac{0{,}434 \cdot b}{RT}$
N_2 (IX)	195; 151; 144	0,01	0,02	0,002	0,005
CO_2 (XVII)	21; 17; 3; 2	0,1—0,5	0,5	0,004	0,004
NH_3 (XXII)	11; 8; 5; 3; 2	0,1—0,5	1,0	0,01	0,02

Tabelle II.

Änderung von A_∞ mit dem Drucke c.
CO_2 bei $-76{,}5^0$ C (nach Methode I).

c'	0,18	4,1	16,9	48,3
c''	4,13	16,9	48,3	69,1
A_∞	94	111	115	120

Tabelle III.

Änderung von A_∞ mit dem Drucke c.
NH_3 bei 0^0 C (nach Methode II).

c'	31,9	31,9	63,6
c''	63,6	74,7	74,7
A_∞	155	156	161

Tabelle IV.

Änderung von α mit dem Drucke c.
N_2 bei 0^0 C (nach Methode I).

c'	53,1	34,4	17,7
c''	74,7	74,7	74,7
α	195	151	144

Tabelle V.

Änderung von α mit dem Drucke c.
NH_3 bei 0^0 C (nach Methode I).

c'	0,26	0,29	0,29	0,29	31,9	31,9	50	70
c''	2,9	2,9	7,9	74,7	49,0	63,6	53	74
α	2,3	3	5	8	11	10,7	9,6	5,6

gut dar, sondern auch ihre Konstanten Sb und „a" sind keine willkürlichen und können berechnet werden.

§ 4. Berechnung der Oberflächenspannung eines festen Körpers im Vakuum $\sigma(o)$ und Zusammenhang der Adsorptionskapazität $A_\infty = S_1\Gamma$ mit der Adsorptionswärme Q.

Die Konstante $\alpha = \frac{1}{a}$ in der Gleichung der Isotherme Langmuirs $A = \frac{A_\infty \cdot c}{c + \alpha}$ hat die Dimension des Gasdruckes. Wenn „c" im Verhältnis zu α groß wird, so geht die Gleichung (5′) in die $A = A_\infty$ über, d. h. A verläuft parallel der Druckachse. Daher kann die Größe $\alpha = \frac{1}{a}$ bedeutend sein. In diesem Falle („a" — klein, α — groß) kann man annähernd annehmen, daß für $c = \alpha = \frac{1}{a}$ nicht nur $A = A_\infty$, sondern auch $Q\left(\frac{1}{a}\right) = Q_{\max}$ ist, wo $Q_{\max}$ den maximalen experimentellen Wert von Q hat. Da $Q_{\max}$, wie aus den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I ersichtlich, bedeutend ist und die Oberflächenspannung eines festen Körpers (für Kohle im Vakuum $\sigma(o) \sim 1000$ erg/cm²) bei zunehmendem Drucke sehr stark abfällt (σ des Gases hat die Ordnung 10—40 erg/cm²)), so ist $\sigma\left(\frac{1}{a}\right)$ für große α im Verhältnis zu $\sigma(o)$ sehr klein und man kann $\sigma\left(\frac{1}{a}\right)$ unberücksichtigt lassen. Für große α ist

$$\frac{Q\left(\frac{1}{a}\right)}{S} = \sigma(o) - \sigma\left(\frac{1}{a}\right) = b \log_{10}\left(a \cdot \frac{1}{a} + 1\right) = \sim \sigma(o).$$

Angenähert:

$$\sigma(o) \sim b \log_{10} 2 = 0{,}3\, b. \qquad (9)$$

Diese Beziehung erlaubt die Oberflächenspannung eines festen Körpers $\sigma(o)$ im Vakuum in der ersten Annäherung zu bestimmen, wenn α groß ist (diesen Fall haben wir bei N_2).

Da weiter $Q = Sb \log_{10}(ac + 1)$ und

$$S_1 b = \frac{RTA_\infty}{0{,}434}$$

ist, so ist stets (und nicht nur für große α)

$$Q_1\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty\ ^{1}). \qquad (10)$$

Wenn wir in dieser Beziehung $Q_1\left(\frac{1}{a}\right)$ aus der Adsorptionswärme und $\frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty$ aus der entsprechenden Adsorptionstherme bestimmen,

1) Q_1 ist die Adsorptionswärme, welche 1 g Kohle oder 1 g eines anderen festen Körpers entspricht.

so gibt die Übereinstimmung dieser zwei unabhängigen Bestimmungen einen neuen Beweis für die Richtigkeit der hier gegebenen Verallgemeinerung.

Endlich muß auf Grund der im Anfang dieses Paragraphen angeführten Erwägungen $\frac{Q_{max}}{S} = \sigma(o) - \sigma(C_{max})$ den Wert von $\sigma(o)$ besser, als $Q\left(\frac{1}{a}\right)$ charakterisieren, weil $\sigma(C_{max})$ sehr klein ist

$$\sigma(o) \sim \frac{Q_{max}}{S}. \qquad (11)$$

§ 5. Zahlenwerte der Oberflächenspannung von Kohle im Vakuum und Vergleich der Adaptationskapazität A_∞ mit der Adsorptionswärme Q.

Tabelle VI bestätigt die in § 4 ausgesprochenen theoretischen Erwägungen[1]). Insonderheit gibt sie für die Oberflächenspannung von Kohle im Vakuum $\sigma(o)$ die vollkommen zulässigen Größen der Ordnung 1000 erg/cm² (die Oberflächenspannung von Pt ist nach Landolt ca. 2000 erg/cm²).

Tabelle VI.

Adsorbiertes Gas	$\sigma(o) \sim 0{,}3\,b$	$\sigma(o) \sim \frac{Q_{max}}{S}$	$Q\left(\frac{1}{a}\right)$	$0{,}3 \cdot RTA_\infty$ / 0,434
N_2	840 erg/cm²	1100 erg/cm²	2 g/cal	0,8 g/cal
CO_2	—	8200 „	1,6 „	1,6 „
NH_3	—	21000 „	8 „	4 „

Es muß unter anderem bemerkt werden, daß die Erhaltung guter Werte für $\sigma(o)$ von Kohle nach den Formeln $\sigma(o) = 0{,}3\,b$ und $\sigma(o) = \frac{Q_{max}}{S}$ als ein übriger indirekter Beweis dafür aufzufassen ist, daß man die Größen $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ im Vergleich zu $\sigma(o) - \sigma(c)$ in der Tat in diesem Falle unberücksichtigt lassen kann (s. weiter unten).

§ 6.

Zum Schluß halte ich es für angebracht, auf die Erwiderungen einzugehen, welche Herr H. Cassel[2]) bezüglich meiner Mitteilung I in seinem Artikel „Adsorptionswärme und Grenzflächenspannung" im Zusammenhang damit, daß das Helmholtzsche Glied $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ in meiner angenäherten Gleichung $\frac{Q}{S} = \sigma(o) - \sigma(c)$ fortgelassen worden ist, ausgesprochen hat. H. Cassel sagt: „Nimmt man jene Behauptung[1]) als richtig hin, so ist die widersinnige Folgerung unvermeidlich, daß bei kleinen Konzentrationen die molare Adsorptionswärme aller Stoffe an allen Adsorbentien denselben Betrag $= RT$ hat" (Erwiderung 1).

Weiter gibt H. Cassel eine thermodynamische Ableitung[2]) der Abhängigkeit zwischen Q und σ in der Form

$$\pi - T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V = \frac{Q}{S}, \qquad (3a)$$

wo $\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$ ist, und sagt: „Gleichung (3a) hat offenbar an die Stelle von Herrn Iliins eingangs erwähntem Postulat[1]) zu treten, das also dem zweiten Hauptsatz widerspricht" (Erwiderung 2). Zum Schluß sagt H. Cassel: „Zum Schluß sei noch erörtert, welche Umstände bei Herrn Iliin eine so gute Übereinstimmung mit der Erfahrung vortäuschen. Die totale Adsorptionswärme ist — wie Herr Iliin selbst beim Ammoniak angibt — mit großer Annäherung der Flächendichte proportional. Die Beziehung zwischen Flächendichte und Druck $\eta = \frac{c}{\varkappa RT + 2\beta c}$ ist aber, wie man sich durch Reihenentwickelung leicht überzeugt, in erster Näherung mit der von Iliin benutzten Szyszkowskischen Formel äquivalent" (Erwiderung 3). Die von mir[3]) und von Tarassoff[3]) entwickelte elektrische Theorie der Adsorption geht vom elektrostatischen, aber nicht von thermodynamischen Beziehungen aus. In der Gleichung

$$Q = u_1 - u_2 = S\int_0^\infty \frac{E_0^2}{8\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) d\tau$$

muß man unter $u_1 - u_2$ selbstverständlich die

---

1) $Q\left(\frac{1}{a}\right)$ ist bei N_2 und NH_3 darum größer als $\frac{0{,}3}{0{,}434} RTA_\infty$, weil A_∞ wahrscheinlich kleiner als der Grenzwert A_∞ ist (s. die Erklärung in § 3).

2) Physik. Zeitschr. **26**, 862, 1925.

1) D. h. meine Formel $\frac{Q}{S} = \sigma(o) - \sigma(c)$.

2) Allgemeine thermodynamische Beziehungen zwischen der freien Energie und der Wärme, welche H. Cassel benutzt, sind allbekannt (siehe Lehrbücher der Thermodyamik). Was speziell den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung von Lösungen und der Adsorptionswärme betrifft, so hat P. Rehbinder in seiner Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 447, 1924) bereits eine aligemeine Formel gegeben.

3) B. Iliin, Die elektr. Natur der Adsorptionskräfte. Vortrag im Physik. Inst. des Moskauer Wissenschaftlichen Inst. 1920; Adsorption forces and their electrical nature. Phil. Mag. **48**, 193, 1924; Elektrische Theorie der Adsorption. Zeitschr. f. Phys. **33**, 435, 1925; W. Tarassoff, Über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte. Physik. Zeitschr. **25**, 369, 1924.

Differenz zwischen den vollen Oberflächenenergien eines Adsorbens im Vakuum, und im Gase mit der Dielektrizitätkonstante ε verstehen. Die Differenz der vollen Oberflächenenergien ist nur in der ersten Annäherung gleich der Differenz der Oberflächenspannungen eines Adsorbens

$$\frac{Q}{S} = \frac{u_1 - u_2}{S} = \sigma_1 - \sigma_2 \text{ [1]}.$$

Es ist durchaus statthaft, für $T \sim 0$ abs. anstatt der Differenz der Oberflächenenergien die Differenz der Oberflächenspannungen zu setzen. Innerhalb der Temperaturgrenzen $0 < T < 300^0$ abs. ist es leicht zu sehen, daß die Glieder

$$T\frac{\partial\sigma(0)}{\partial T},\quad T\frac{\partial\sigma(c)}{\partial T},\quad T\frac{\partial\{\sigma(0)-\sigma(c)\}}{\partial T}$$

für die Gasadsorption durch feste Körper mit großer Oberflächenspannung

$$\sigma(0)\,[\sim 1000\ \text{erg/cm}^2]$$

und für genügend große Gasdrucke „c" im Vergleich zu σ und $\sigma(0) - \sigma(c)$ sehr klein sind. In diesem Falle folgt wieder die Gleichung (1). In der Tat hat die Oberflächenspannung σ aller Stoffe einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Nach Jäder[2]) und Landolt[3]) hat $\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ die Ordnung 0,1 — 0,3. Nach den Daten von P. Rehbinder[4]) hat auch der Temperaturkoeffizient $\frac{\partial\sigma(c)}{\partial T}$ der Oberflächenspannung von Lösungen dieselbe Ordnung.

Tabelle VII zeigt, daß die Größen $\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ und $\frac{\partial\pi}{\partial T}$ in einem weiten Intervall sowohl von Oberflächenspannungen ($\sigma \sim 1$ bis 500 erg/cm²) als auch von $\pi = \sigma(0) - \sigma(c)$ (9 bis 66 erg/cm²) fast unverändert bleiben, indem sie bei zunehmendem π nach beiden Seiten hin unregelmäßige Schwankungen erleiden. Demzufolge ist auch die Größe des Helmholtzschen Gliedes $T\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ oder $T\frac{\partial\pi}{\partial T}$ von der Größe σ oder π unabhängig und schwankt für $T \sim 300^0$ in den Grenzen 20—80 erg/cm². Es ist, wie das auch die Tabelle VII zeigt, klar, daß der relative Temperaturkoeffizient $\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ oder $\frac{1}{\pi}\frac{\partial\pi}{\partial T}$ eine abnehmende Funktion

Tabelle VII.

C_{11}	t^0 C	I — Stoff II	$\sigma(0)$	$\pi = \sigma(0) - \sigma(c)$	$-\frac{\partial\sigma(0)}{\partial T}$	$-\frac{\partial\sigma(c)}{\partial T}$	$-\frac{\partial\pi}{\partial T}$	$-T\frac{\partial\sigma(0)}{\partial T}$	$-T\frac{\partial\sigma(c)}{\partial T}$	$-T\frac{\partial\pi}{\partial T}$	$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial T}$	$\frac{1}{\pi}\frac{\partial\pi}{\partial T}$
—	20,9	CO_2	1,0	—	0,18	—	—	52,9	—	—	0,18	—
0,05	20	$H_2O - C_3H_7COOH$ n-Buttersäure	72,8	9,3	0,15	0,08	+ 0,07	44,7	23	+ 21,7	0,002	+ 0,008
0,03	5	$H_2O - C_{11}H_{21}OOOH$ n-Caprinsäure	72,8	28,6	0,15	0,3	— 0,15	41,8	83,4	— 41,6	0,002	— 0,005
20,4	100	$Ag\,NH_4(NO_3)_2 - H_2O$	116,8	46,8	0,08	0,12	— 0,04	60	45	+ 15	0,0007	— 0,001
64,2	100	$Ag\,Pb(NO_3)_2 - H_2O$	139,2	66	0,08	0,16	— 0,08	90	60	+ 30	0,0006	— 0,001
—	1000	Li_2SO_4	214,8	"	0,07	—	—	—	—	—	0,0004	—
—	20	Hg	471,6	—	0,17	—	—	50	—	—	0,0004	—
—	247	Sn	539,8	—	0,05	—	—	—	—	—	0,0001	—

1) Iliin, Physik. Zeitschr. **26**, 500, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 432 u. 436, 1925; Zeitschr. f. Phys. 33, 465; Phil. Mag. **50**, 1146, 1925.

2) Zeitschr. f. anorganische u. allgem. Chem. 101, 1, 1917.

3) Landolt, T. I, S. 200.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 432, 1924.

von σ oder von π ist und daß folglich dieser Koeffizient um so kleiner ist, je größer σ oder π sind. Demnach kann man von der Tabelle VII ausgehend schließen, daß auch für die Oberflächenspannung an der Trennungsgrenze Kohle/Gas $\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T} < 0{,}001$ ist, das Helmholtzsche Glied $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ aber dieselbe Größenordnung (20—80 erg/cm²) hat.

Da wir aber für die Oberflächenspannung Kohle/Gas bei genügend großen Drucken σ und π die Größenordnung 1000 erg/cm² haben[1]), so kann man unter den erwähnten Bedingungen die Glieder $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ (20—80 erg/cm²) im Vergleich zu σ und π (1000 erg/cm²) unberücksichtigt lassen.

Dieser Umstand hat durch die vor kurzem erhaltenen experimentellen Messungen von A. Magnus und M. Braner[2]) des Temperaturkoeffizienten der Adsorptionswärme von CO_2 auf Kohle seine Bestätigung erhalten. Nach diesen Messungen ist bei Zimmertemperatur (in deren Grenzen ich die Adsorptionswärme theoretisch bearbeitet habe) der relative Temperaturkoeffizient der Adsorptionswärme $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{2000}$. Wenn $\frac{Q}{S} = \pi$ ist, so ist $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$, d. h. $\frac{1}{\pi}\frac{\partial \pi}{\partial T}$ hat dieselbe Größenordnung

$$\frac{1}{2000} \left(> 0{,}001\right); \quad T\frac{\partial \pi}{\partial T}$$

hat aber die Größenordnung von ungefähr 14 Proz. π[3]). Man kann also die Glieder $T\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, $T\frac{\partial \pi}{\partial T}$ im Vergleich zu $\pi = \sigma(o) - \sigma(c)$ für die Gasadsorption und für $0^0 < T < 300^0$ abs. unberücksichtigt lassen und erhält die Gleichung

$$\frac{Q}{S} = \pi. \qquad (1)$$

Es ist zu bemerken, daß die Adsorptionswärme Q in den Tabellen I—IV meiner Mitteilung I der Oberflächenspannungsänderung äquivalent wird und ist daher die Größe Sb in Formel $Q = Sb\log_{10}(ac+1)$[4]) eine Konstante, und folglich muß S ebenfalls eine Konstante sein. Im umgekehrten Falle, wenn sich

$$S = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{f(c)}$$

selbst mit „c" ändert, so wäre Q gleich

$$b \cdot \frac{\log_{10}(ac+1)}{f(c)},$$

aber nicht $\text{const} < \log_{10}(ac+1)$, d. h. es fände keine Erweiterung des Gesetzes der Oberflächenspannungsänderung einer Lösung $\sigma(o) - \sigma(c)$ mit der Konzentration auf die Änderung der Adsorptionswärme eines Gases Q mit dem Gasdrucke (meine Grundbehauptung) statt.

Gehen wir jetzt zur Erwiderung 3 des Herrn H. Cassel über. Wenn H. Cassel die Beziehung $Q = m\Gamma$ als eine empirische ansieht, so ist die von ihm gegebene Formel

$$\left(Q \sim \frac{c}{\varkappa RT + 2\beta c}\right)$$

der Abhängigkeit Q von „C^a" ebenfalls nur eine empirische und hat keine theoretische Ableitung. Wenn aber H. Cassel $Q = m\Gamma$ in meiner theoretischen Interpretation („wie Herr Iliin selbst beim Ammoniak angibt" — zitiert aus Erwiderung 3 von H. Cassel), d. h. $\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma$[1]) und $\sigma_0 - \sigma = \frac{Q}{S}$, und hieraus $Q = SRT\Gamma$ nimmt, so bedeutet das die Annahme meiner von H. Cassel beanstandeten Formel $\sigma_0 - \sigma = \frac{Q}{S}$. Außerdem findet sich bei H. Cassel hier noch ein Widerspruch. Wenn man von $S = \frac{1}{\Gamma}$ (nach H. Cassel), aber nicht von $S = \text{const}$ (nach Iliin) ausgeht, so ist

$$Q = SRT\Gamma = \frac{1}{\Gamma}RT\Gamma = RT,$$

d. h. wir gelangen gerade zu jenem unerwünschten Resultat, welches H. Cassel in meinen Berechnungen sehen will (seine Erwiderung I), während doch nach meinen Ergebnissen

$$Q = SRT\Gamma = \text{const} \cdot RT\Gamma$$

ist[2]).

Aus den angeführten Erläuterungen geht deutlich hervor, daß sämtliche Erwiderungen des Herrn H. Cassel fehlerhaft sind und auf vollkommenem Mißverständnis beruhen, das sich jedoch vielleicht durch die natürliche Kürze meiner vorläufigen Mitteilung rechtfertigen läßt.

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 465, 1925.
2) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 140, 1926.
3) Homfray hat die Adsorptionswärme aus den Isothermen berechnet und gibt für $\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T}$ im Intervall $T = 251 - 352^0$ dieselbe Größe $\frac{1}{2080}$.
4) Die Größe „Sb" in Formel (2) meiner heutigen Mitteilung ist der Größe „δ" in Formel (2') meiner Mitteilung I gleich (Physik. Zeitschr. **26**, 498, 1925).

1) Formel (6), Physik. Zeitschr. **26**, 498, 1925.
2) S bezeichnet, wie schon früher gesagt, eine konstante Oberfläche, welche der genommenen Gewichtsmenge eines Absorbens entspricht. S_1 bezeichnet die Oberfläche von 1 g Kohle.

Zusammenfassung.

Das Grundresultat vorliegender Untersuchung besteht darin, daß sich die Adsorptionswärme in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Gases nach demselben Gesetze, wie auch die Oberflächenspannung oberflächenaktiver Lösungen mit der Konzentration ändert, indem es als vollkommen natürliche, ebenso statthafte Verallgemeinerung, wie auch die Übertragung der Gesetze der Gasadsorption auf die Erscheinungen des Gibbs-Effekts (Langmuir) erscheint. Dieses Resultat hat schon im Augenblick eine ganze Reihe neuer theoretischer Daten gebracht und eröffnet für die Zukunft neue theoretische Möglichkeiten.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, Miusskaja 3.

(Eingegangen 7. Juli 1926.)

Eine neue Metallröntgenröhre.

Von H. Ott.

Die im folgenden beschriebene Glühkathoden-Metallröntgenröhre ermöglicht ein Auswechseln der Glühkathode, sowie der Antikathode und des Fensters in kürzester Zeit ohne Verwendung von Kittmaterial; sie soll damit dem immer mehr zutage tretenden Bedürfnis der Strukturanalyse nach weitgehender Variation des Antikathodenmaterials (etwa von *Ti* bis *Ag*) Rechnung tragen. Mit den bekannten Modellen Siegbahnscher Konstruktion, aus denen sie hervorgegangen ist, hat sie den Vorzug der hohen Belastbarkeit und des geringen Abstandes Fenster—Brennfleck gemein.

I. Anordnung der Einzelteile.

Diese Röhre (Fig. 1) ist, wie schon erwähnt, eine Glühkathodenröhre[1]). Röhrenkörper (*A*) und Antikathode (*B*) sind geerdet und zwecks intensiver Kühlung mit direktem Anschluß an die Wasserleitung versehen, die Glühkathode (*C*) ist isoliert eingeführt und bedarf im allgemeinen keiner besonderen Kühlung. Der Röhrenkörper ist aus einem Stück gearbeitet.

Fig. 2 zeigt schematisch die Anordnung von Glühkathode, Antikathode und Fenster, welche gegenüber der üblichen Anordnung eine Reihe von Vorteilen mit sich bringt:

1. Die Hochspannung führenden Teile (Glühkathode) besitzen genügenden Abstand von der

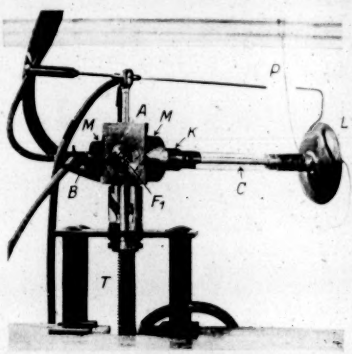


Fig. 1. Die Röhre in betriebsfertigem Zustand.

spektroskopischen Apparatur, so daß eine gefahrlose Justierung der letzteren auch während des Betriebes möglich ist.

2. Die Antikathode ist senkrecht zu ihrer Achse abgeschnitten und infolgedessen leicht zu bearbeiten. Die senkrechte Stellung der Vorderfläche erlaubt überdies in Verbindung mit der

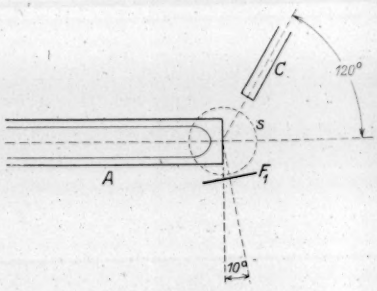


Fig. 2.

angebrachten kittungslosen Dichtung ein Drehen der Antikathode um ihre Achse, so daß bei exzentrischem Brennfleck eine gleichmäßige Abnutzung der Vorderfläche erzielt und tiefere Kraterbildung verhindert wird.

3. Der Abstand Fenster—Brennfleck ließ sich bis auf 12 mm herabdrücken. Zwischen Fenster und Brennfleck kann nötigenfalls in wesentlich kürzerer Entfernung vom Brennfleck ein Spalt eingeschoben werden.

1) Das Mißtrauen, das noch vielfach den Glühkathodenröhren bezüglich der Strukturanalyse entgegengebracht wird, können wir nicht teilen, da der (allerdings unvermeidbare) Wolframbelag der Antikathode nur bei Debyeaufnahmen stört. Die Erfahrungen der letzten Jahre zeigen aber zur Genüge, welche Unsicherheit überhaupt bei Strukturermittlungen besteht, die lediglich auf Debyeaufnahmen gegründet sind.

Im Interesse eines Dauerbetriebes geschieht die Strahlenabnahme durch das Fenster nicht völlig tangential zur Antikathodenvorderfläche, sondern unter einem kleinen Winkel dazu (10°). Denn die große Strahlungsdichte, die angeblich bei völlig tangentialer Abnahme erreicht wird, ist meist nur theoretisch vorhanden, da die geringste Kraterbildung empfindlich stört.

Die Saugleitung zur Pumpe ist von unten her eingeführt. Diametral zum Saugstollen ist ein zweites Fenster angebracht, durch welches Röntgenstrahlung nach oben austritt.

II. Auswechseln und Erneuern der Einzelteile.

Antikathode, Glühkathode, Saugleitung und die beiden Fenster sind kittungslos in die Röhre eingeführt unter Verwendung einer zum D.R.P. angemeldeten Hochvakuumdichtung, deren Idee von Institutsmechaniker Herrn R. Selmayr stammt. Diese Art der Dichtung hat sich bis jetzt als völlig betriebssicher erwiesen. Das Auswechseln der Glühkathode, Antikathode usw. nimmt nur wenige Minuten in Anspruch.

Die Röhre ist auf einem eisernen Fuß festgeschraubt und braucht beim Auswechseln der Glühkathode usw. nicht von der Pumpe abgenommen werden, da sich die Einzelteile bequem einführen und mit besonderen Schlüsseln festdichten lassen. Die Saugleitung zur Pumpe besteht aus einem elastischen Tombakrohr, von 16 mm lichter Weite. Als Hochvakuumpumpe wird zweckmäßig die mittlere oder kleine Gaedesche Stahlpumpe mit Stahlschliff[1]) verwandt.

Die isolierte Glühkathode wird von einem Glas- bzw. Porzellanzylinder getragen, welcher an der Röhrenseite in eine Metallfassung (K) eingekittet ist; die Dichtung erfolgt zwischen dieser Fassung und dem Röhrenkörper, so daß der Glaszylinder völlig vor Spannungen geschützt ist. Am anderen Ende des Glaszylinders ist die Stromdurchführung (Hochspannung und Heizstrom) eingekittet. Die Kittstelle wird durch einen übergeschobenen Kühlfächer (L) vor dem Erweichen geschützt. Eine besondere Kühlung des Fächers ist im allgemeinen nicht nötig; bei stundenlangem Betrieb genügt es auf alle Fälle, den Fächer mit einem kleinen Tischventilator anzublasen.

Die genannten beiden Kittstellen werden beim Auswechseln des Glühdrahtes nicht geöffnet. Sie dienen nur zur leichten Erneuerung des Glas- (Porzellan-) Zylinders, wenn derselbe zerbrochen oder durchschlagen sein sollte, was nach den bisherigen Erfahrungen äußerst selten vorkommt und meist auf Unvorsichtigkeit zurückzuführen ist. Namentlich Porzellanzylinder zeigen eine außerordentliche Betriebsicherheit und Lebensdauer, um derentwillen man leicht den versperrten Blick ins Innere der Röhre in Kauf nehmen kann. Die Erfahrungen mit Glaszylindern sind weniger günstig; ihre Durchschlagsfestigkeit ist sehr häufig durch fast mikroskopisch kleine Kanäle herabgesetzt, welche von ausgezogenen Schlieren herrühren und zuweilen sogar Luft ins Innere der Röhre treten lassen.

Es sind zur Zeit Versuche im Gange, die beiden erwähnten letzten Kittstellen durch Verwendung von Einschmelzglas zu beseitigen. Ob dies allerdings einen wesentlichen Vorteil bringt, muß abgewartet werden. Jedenfalls sind die eingeschmolzenen Gläser weniger bruchsicher, als das z. Z. verwendete Jenaer Geräteglas und auch im Ersatz bedeutend teurer.

Eine verstellbare Parallelfunkenstrecke (P), die während des Betriebs von der geerdeten Seite aus bedient werden kann, soll die Röhre vor Überspannung schützen (z. B. beim Durchbrennen des Glühdrahtes).

III. Lebensdauer der Glühspiralen; Belastbarkeit.

Ohne Kühlung mit flüssiger Luft (vgl. Anm. 2) ist die Lebensdauer der Glühspiralen im Durchschnitt etwa 10—12 Stunden bei maximaler Belastung (4—5 A.), Kühlung mit flüssiger Luft erhöht zwar die Lebensdauer erheblich, ist jedoch vom wirtschaftlichen Standpunkt hinsichtlich der billigen Wolframspiralen nicht rationell.

Die maximale Röhrenspannung, d. h. die Spannung, bei der die Röhre noch ruhig ohne Flackern arbeitet, beträgt ohne Kühlung mit flüssiger Luft etwa 60 kV. Gleichspannung (Hullsche Schaltung), mit Kühlung etwa 70 bis 80 kV. Diese Spannungen reichen für die Zwecke der Strukturanalyse völlig aus. Die Stromstärke kann im Dauerbetrieb auf 70 bis 100 Milliamp. bei 50 kV. gesteigert werden. Jedoch ist man damit an die Grenze dessen gekommen, was das Antikathodenmaterial verträgt.

Zum Schlusse danke ich dem Werkmeister des Instituts, Herrn Karl Selmayr, für die Durchführung des konstruktiven Teils[1]).

1) Eventuell unter Zwischenschaltung eines von Leybold beziehbaren Glasgefäßes zur Kühlung mit flüssiger Luft (Quecksilberfalle). Eine Überschlagsrechnung ergibt eine Saugleistung am Röhrenkörper (Saugstollen S) von ca. 1 l sec bei Verwendung der großen und mittleren Stahlpumpe, 0.8 l sec bei Verwendung der kleinen Stahlpumpe.

1) Die Röhre kann von Herrn Selmayr (zum Preise von 400 M.) bezogen werden.

München, Institut für theoretische Physik der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 28. Juli 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Grundlagen der Wellenmechanik.

Von Ludwig Flamm.

Inhalt: Einleitung. § 1. Die Variationsprinzipe der Dynamik. § 2. Die Wellenprinzipe der Mechanik. § 3. Phasenwellen und Quantentheorie. § 4. Weiterer Ausbau der Wellenmechanik. Schlußbemerkungen und Zusammenfassung.

Einleitung.

Daß die Quantentheorie in der ihr von N. Bohr und A. Sommerfeld gegebenen Gestalt trotz anfänglicher kolossaler Erfolge nicht für alle Quantenerscheinungen tauglich ist, wurde in den letzten Jahren wiederholt ausgesprochen, zuletzt wieder von N. Bohr[1]) selber. Man hat zur Behebung der Schwierigkeiten schon einen Weg beschreiten zu müssen geglaubt, der eine radikale Abkehr von der bisherigen Methode der Physik bedeutet und in M. Borns „Probleme der Atomdynamik“[2]) zusammenfassend beschrieben ist, nämlich die Schaffung einer „wahren Diskontinuumstheorie“. Hier sollen die Grundlagen von Bestrebungen entwickelt werden, welche gerade das Gegenteil bezwecken, nämlich eine direkte Einfügung der Quantentheorie in die Methoden der klassischen Physik. Der Grundstein hierzu wurde von Louis de Broglie in seinen Thèses[3]) gelegt, den weiteren ungemein erfolgreichen Ausbau verdankt man E. Schrödingers „Quantisierung als Eigenwertproblem“[4]). Auf Wellenvorstellungen wird hierbei wieder zurückgegriffen, welche Hamilton seinerzeit mit großem Erfolg zum Ausbau der klassischen Dynamik herangezogen hat[5]), die aber später in der Regel keine Beachtung mehr fanden. Gerade diese Wellenvorstellungen scheinen aber berufen zu sein, die rätselhaften Quantenerscheinungen zum ersten Male unserem Verständnisse näher zu rücken.

1) Atomtheorie und Mechanik. Naturwissenschaften **14**, 1, 1926. Siehe auch den Schlußteil von M. Planck, Physikalische Gesetzlichkeit im Lichte neuerer Forschung. Naturwissenschaften **14**, 257, 1926.

2) Berlin 1926. Zur ersten Orientierung: A. Landé, Neue Wege der Quantentheorie. Naturwissenschaften **14**. 455, 1926.

3) Masson et Cie., Paris 1924. Siehe auch Ann. de Physique (10) **3**, 22, 1925.

4) Grundgedanken insbesondere in der 2. Mitteilung. Ann. d. Phys. (4) **79**, 489, 1926.

5) Whittaker, Analytische Dynamik der Punkte und starren Körper. Deutsch von F. u. K. Mittelsten-Scheid, S. 306. Berlin 1924.

§ 1. Die Variationsprinzipe der Dynamik.

Die Bewegung eines Massenpartikels in einem statischen Potentialkraftfeld soll der Einfachheit halber allen Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Es mögen aber die allgemeinen Betrachtungen von vornherein in der dem speziellen Relativitätsprinzip genügenden Gestalt durchgeführt werden, da der Übergang zu den Formeln der Newtonschen Mechanik jederzeit einfach vollzogen werden kann. Bei einer Geschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \frac{d\mathfrak{r}}{dt}$$

hat das Partikel die Masse

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}$$

und den Impuls

$$\mathfrak{G} = m\mathfrak{v}.$$

Das Grundgesetz der Dynamik schreibt sich unter den gemachten Voraussetzungen in der einfachen Gestalt

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = -\operatorname{grad} V(x, y, z).$$

Die Wellenvorstellungen Hamiltons gründen sich auf die Variationsprinzipe der Dynamik. Diese basieren auf der Variationsformel

$$\delta \int \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = \int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} + \mathfrak{G} \cdot d\,\delta\mathfrak{r}) =$$

$$= |\mathfrak{G}\,\delta\mathfrak{r}|_A^{A'} + \int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G} \cdot \delta\mathfrak{r}),$$

welche den Unterschied von

$$\int \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r}$$

für die beiden einschließlich der Grenzen unendlich wenig verschiedenen Integrationswege AA' und BB' der Fig. 1 darstellt.

In dem besonderen Falle, daß das Ausgangsintegral zwischen den Grenzen AA' über eine der dynamischen Grundgleichung genügende Partikelbahn erstreckt wird, reduziert sich die Variationsformel auf eine einfachere Gestalt. Gibt man nämlich der Gesamtenergie

$$W = mc^2 + V$$

zufolge der Formel

$$m = m_0 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}},$$

welche durch Elimination von $\mathfrak{v}$ aus den Ausdrücken für m und $\mathfrak{G}$ gewonnen wird, die Gestalt

$$W = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}} + V,$$

so folgert man

$$\delta W = \frac{\mathfrak{G}\,\delta\mathfrak{G}}{m_0 \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2 c^2}}} + \operatorname{grad} V\,\delta\mathfrak{r},$$

oder einfacher

$$\delta W = \mathfrak{v}\,\delta\mathfrak{G} + \operatorname{grad} V\,\delta\mathfrak{r}.$$

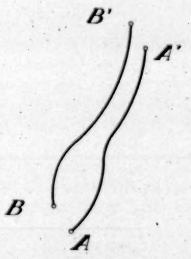


Fig. 1.

Für eine vom Partikel durchlaufene Bahn gilt nach den Gesetzen der Dynamik

$$\mathfrak{v} = \frac{d\mathfrak{r}}{dt}, \quad \operatorname{grad} V = -\frac{d\mathfrak{G}}{dt}$$

und man folgert in diesem Falle

$$\delta W\,dt = \delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G} \cdot \delta\mathfrak{r}$$

und weiter

$$\int_A^{A'} (\delta\mathfrak{G} \cdot d\mathfrak{r} - d\mathfrak{G} \cdot \delta\mathfrak{r}) = \int_t^{t'} \delta W\,dt,$$

wobei t und t' die Zeiten bedeuten, zu denen beim Durchlaufen der Bahn die Punkte A bzw. A' vom Partikel passiert werden. Es werde ferner einfach geschrieben

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\,d\mathfrak{r} = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r},$$

indem von nun ab $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{G}'$ die Werte des Impulses in den Punkten A bzw. A' bedeuten, $\delta\mathfrak{r}$ die Verschiebung des Punktes A nach B und $\delta\mathfrak{r}'$ die des Punktes A' nach B' in Fig. 1. Auf diese Weise nimmt die Variationsformel die Gestalt an

$$\delta \int_A^{A'} \mathfrak{G}\,d\mathfrak{r} = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \int_t^{t'} \delta W\,dt, \quad (1)$$

die also nur für den Fall einer allerdings ganz beliebigen Abänderung einer dynamisch möglichen Anfangsbahn gültig ist.

Unter der Voraussetzung

$$\delta\mathfrak{r} = 0, \quad \delta\mathfrak{r}' = 0, \quad \delta W = 0$$

nimmt die Variationsformel die besonders einfache Gestalt an

$$\delta \int_A^{A'} \mathfrak{G}\,d\mathfrak{r} = 0.$$

Diese Bedingungsgleichung besagt, daß die Bewegung eines Massenpartikels dadurch ausgezeichnet ist, daß die als Wirkung bezeichnete Größe

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\,d\mathfrak{r}$$

einen Extremwert besitzt unter den denkbaren Bahnen zwischen den gleichen Anfangs- und Endpunkten A und A' und nur für solche Werte von $\mathfrak{G}$, welche auf ein und denselben Wert der Gesamtenergie W führen. Dies ist die Aussage des Prinzipes der kleinsten Wirkung von Maupertuis, des ältesten Variationsprinzipes der Dynamik. Substituiert man in dem Integral

$$d\mathfrak{r} = \mathfrak{v}\,dt,$$

so schreibt sich das Prinzip der kleinsten Wirkung auch in der Gestalt

$$\delta \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\,dt = 0.$$

In der Newtonschen Mechanik und nur in dieser läßt sich diese Variationsformel noch weiter vereinfachen, indem man für den Integranden die doppelte lebendige Kraft schreiben kann und nachher den Faktor 2 wegkürzt. Nach dem speziellen Relativitätsprinzip besteht diese Beziehung nicht mehr und man muß das Prinzip der kleinsten Wirkung in der angeschriebenen Gestalt belassen. Auch hier sind wie oben Ausgangspunkt A und Endpunkt A' der Bahn sowie die Gesamtenergie W bei der Variation festzuhalten, während Ausgangszeit t und Endzeit t' sich dabei ändern dürfen. Wie man sieht, ist die zuerst angeschriebene Gestalt des Prinzipes der kleinsten Wirkung die theoretisch einfachere.

Auch in der allgemeineren Variationsformel (1) läßt sich bereits die eben durchgeführte

Umformung des Wirkungsintegrals vornehmen. So erhält man

$$\delta \int_t^{t'} (\mathfrak{G}v)\,dt = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \int_t^{t'} \delta W dt. \quad (1')$$

Das letzte Integral läßt sich umformen in

$$\int_t^{t'} \delta W dt = \delta \int_t^{t'} W dt - W\delta(t' - t),$$

indem man beachtet, daß für die Anfangsbahn der Energiesatz

$$W = \text{Const.}$$

gültig ist. Demzufolge läßt sich die Variationsformel (1') umformen in

$$\delta \int_t^{t'} L dt = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} - W\delta(t' - t), \quad (2)$$

worin

$$L = \mathfrak{G}v - W$$

bedeutet und als Lagrangesche Funktion bezeichnet wird. In der Newtonschen Mechanik reduziert sich dieser Ausdruck, wie man unmittelbar erkennt, auf die Differenz von lebendiger Kraft und potentieller Energie. Nach dem speziellen Relativitätsprinzip findet man aber

$$L = mv^2 - mc^2 - V =$$
$$= -mc^2\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - V =$$
$$= -m_0c^2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - V.$$

Unter der Voraussetzung

$$\delta\mathfrak{r} = 0, \quad \delta\mathfrak{r}' = 0, \quad \delta(t' - t) = 0$$

erhält man aus (2) die einfache Variationsformel

$$\delta \int_t^{t'} L dt = 0.$$

Dies ist das Hamiltonsche Prinzip, welches besagt, daß unter allen denkbaren Bahnen zwischen dem gleichen Ausgangspunkt A und dem gleichen Endpunkt A', welche im gleichen Zeitintervall $t' - t$ durchlaufen werden, die tatsächlich stattfindende Bewegung das Integral

$$\int_t^{t'} L dt$$

zu einem Extremum macht. Dieses Variationsprinzip ändert seine Gestalt nicht, wenn man die Lagrangesche Funktion um eine beliebige Konstante vermehrt, z. B. um m_0c^2, so daß man erhält

$$L = m_0c^2\left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right) - V.$$

In dieser Form liefert der Ausdruck als asymptotische Formel für kleine v gerade den klassischen Wert.

§ 2. Die Wellenprinzipe der Mechanik.

Das Prinzip der kleinsten Wirkung wurde von Maupertuis zur Zeit der Korpuskulartheorie des Lichtes aufgestellt, und zwar auf der Suche nach einem mechanischen Analogon des Fermatschen Prinzipes der Optik. Dieses besagt, daß der Weg des Lichtstrahles durch

$$\delta \int_A^{A'} \frac{ds}{u} = 0$$

bestimmt ist, worin

$$u = u(x, y, z)$$

die Lichtgeschwindigkeit bedeutet und die Grenzpunkte A und A' des Integrals bei der Variation festzuhalten sind. Der Extremwert des auftretenden Integrales ist bloß Funktion der Grenzen und bestimmt demnach eine Funktion

$$\int_{A(x,y,z)}^{A'(x',y',z')} \frac{ds}{u} = V(x, y, z, x', y', z'),$$

die sogenannte Hamiltonsche charakteristische Funktion des betreffenden, im allgemeinen inhomogenen optischen Mediums. Für das Extremum des auftretenden Integrals findet man andererseits auch

$$\int_A^{A'} \frac{ds}{u} = t' - t,$$

d. i. das Zeitintervall, welches das Licht zur Ausbreitung von A nach A' benötigt. Beide Beziehungen zusammen liefern die Gleichung

$$V(x, y, z, x', y', z') = t' - t.$$

Diese stellt offenbar nichts anderes als die Huyghensschen Elementarwellen für irgendeinen festen Erregungspunkt mit den Koordinaten x, y, z dar. Das Fermatsche Prinzip leitet so ohne weiteres auf die Wellentheorie des Lichtes über.

Analog definiert das Prinzip der kleinsten Wirkung durch den Extremwert des in der erst angeschriebenen Form auftretenden Integrales eine Funktion

$$\int_{A(x,y,z)}^{A'(x',y',z')} \mathfrak{G}d\mathfrak{r} = S(x, y, z, x', y', z', W).$$

Das Besondere in diesem Falle ist eine Abhängigkeit auch von W. Führt man beim auf-

tretenden Integralextremwert wieder die Umformung durch

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G}\, d\mathfrak{r} = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\, dt,$$

wobei in diesem Falle t und t' die Zeitpunkte bedeuten, in welchen die Punkte A bzw. A' bei der tatsächlichen Bewegung des Massenpartikels passiert werden, so folgert man die Gleichung

$$S(x, y, z, x', y', z', W) = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\, dt. \quad (3)$$

Auch hier nimmt die rechte Seite zu mit wachsendem Abstand der Punkte A und A' und damit gleichzeitig das Zeitintervall $t' - t$, so daß auch Gleichung (3) als die von Elementarwellen gedeutet werden kann.

Die Analogie mit dem optischen Fall läßt sich aber noch enger ziehen. Nach (1) findet man nämlich weiter

$$\delta S = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} + \delta W(t' - t), \quad (3')$$

indem man beachtet, daß beim Übergang auf ein benachbartes Integralextrem δW als konstant zu betrachten ist. Andererseits liefert die linke Seite von (3) direkt durch Differentiieren

$$\delta S = \operatorname{grad}' S\, \delta\mathfrak{r}' + \operatorname{grad} S\, \delta\mathfrak{r} + \frac{\partial S}{\partial W}\delta W.$$

Da die Differentiale $\delta\mathfrak{r}'$, $\delta\mathfrak{r}$ und δW beliebig und voneinander unabhängig sind, folgt durch Vergleich mit (3') notwendig

$$\operatorname{grad}' S = \mathfrak{G}', \quad \operatorname{grad} S = -\mathfrak{G}$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial W} = t' - t. \quad (4)$$

Die linke Seite der letzten Gleichung stellt wieder eine Funktion von x, y, z, x', y', z' und W dar, so daß man in (4) die Gleichung von Elementarwellen in genau derselben Gestalt vor sich hat, wie sie aus dem Fermatschen Prinzip hergeleitet wurde.

Auch das Hamiltonsche Prinzip

$$\delta \int_t^{t'} L\, dt = 0$$

definiert durch den Extremwert des Integrales zwischen festen Punkten und festen Zeiten eine Funktion

$$S^*(x, y, z, x', y', z', t' - t) = \int_t^{t'} L\, dt. \quad (5)$$

Daraus und aus Relation (2) folgert man

$$\delta S^* = \mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} - W\delta(t' - t). \quad (5')$$

Analog wie zuvor folgt daraus

$$\operatorname{grad}' S^* = \mathfrak{G}', \quad \operatorname{grad} S^* = -\mathfrak{G}$$

und

$$\frac{\partial S^*}{\partial (t' - t)} = -W. \quad (6)$$

Auch die Gleichungen (5) und (6) lassen sich als die von Elementarwellen deuten. Nun folgt aber aus (3) und (5)

$$S - S^* = \int_t^{t'} (\mathfrak{G}\mathfrak{v} - L)\, dt = W(t' - t).$$

Dies läßt sich auch schreiben

$$S^* = S - W(t' - t). \quad (7)$$

Diese Beziehung liefert für irgend 2 Punkte A und A' die funktionelle Abhängigkeit zwischen W und $t' - t$.

Es sollen zunächst die Gleichungen (3) und (3') auf unendlich kleine Elementarwellen angewendet werden. Das Zeitintervall

$$t' - t = \tau$$

ist als unendlich klein zu betrachten. Für A' und A gelten dann die einfachen Beziehungen

$$\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \mathfrak{v}\tau$$

$$\mathfrak{G}' = \mathfrak{G} + \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\tau$$

$$\delta\mathfrak{r}' = \delta\mathfrak{r} + \delta\mathfrak{v}\cdot\tau + \mathfrak{v}\delta\tau$$

und weiter

$$\mathfrak{G}'\delta\mathfrak{r}' - \mathfrak{G}\delta\mathfrak{r} = \left(\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Somit schreibt sich Gleichung (3')

$$\delta S = \left(\delta W + \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Andererseits schreibt sich Gleichung (3)

$$S = (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\tau$$

und daraus folgt

$$\delta S = (\mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v})\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v})\delta\tau.$$

Aus der Identifizierung beider für δS erhaltenen Ausdrücke erhält man

$$\delta W = \mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} - \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r}.$$

In generalisierten Koordinaten schreibt man

$$\mathfrak{v}\delta\mathfrak{G} = \Sigma \dot{q}_i \delta p_i,$$

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\mathfrak{r} = \Sigma \dot{p}_i \delta q_i$$

und erhält

$$\delta W = \Sigma \dot{q}_i \delta p_i - \Sigma \dot{p}_i \delta q_i = \delta H,$$

wobei

$$H(p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3) = W$$

die Hamiltonsche Funktion bedeutet. Aus dem für das vollständige Differential δH erhaltenen Ausdruck folgt notwendig

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Es stellt dies aber nichts anderes dar als die Hamiltonschen kanonischen Grundgleichungen der Dynamik. Man wird auf sie durch eine Wellentheorie der Mechanik mit Notwendigkeit geführt und daher kommt es, daß sie die Gestalt einer infinitesimalen Berührungstransformation[1]) haben.

Auf die gleiche Weise sollen auch die Gleichungen (5) und (5′) auf unendlich kleine Elementarwellen angewendet werden. Zunächst schreibt sich (5′)

$$\delta S^* = \left(\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\tau + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}\right)\tau + (\mathfrak{G}\mathfrak{v} - W)\delta\tau.$$

Aus (5)

$$S^* = L\tau$$

findet man

$$\delta S^* = \delta L \cdot \tau + L \cdot \delta\tau.$$

Unter Beachtung der Formel

$$L = \mathfrak{G}\mathfrak{v} - W$$

folgt aus der Identifizierung der beiden Ausdrücke für δS^* die Beziehung

$$\delta L = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\tau + \mathfrak{G}\delta\mathfrak{v}.$$

In generalisierten Koordinaten hat man wieder zu setzen

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt}\delta\tau = \Sigma\dot{p}_i\delta q_i$$

und

$$\mathfrak{G}\delta\mathfrak{v} = \Sigma p_i\delta\dot{q}_i.$$

Die Formel für das vollständige Differential schreibt sich dann

$$\delta L = \Sigma\dot{p}_i\delta q_i + \Sigma p_i\delta\dot{q}_i,$$

woraus mit Notwendigkeit folgt

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}.$$

Man kann das System auch zusammenziehen zu Gleichungen von der Gestalt

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0.$$

Es sind dies die Lagrangeschen Grundgleichungen 2. Art der Dynamik, welche gewöhnlich als Extremalbedingungen des Hamiltonschen Prinzipes abgeleitet werden, die sich aber gleichfalls aus einer Wellentheorie der Mechanik ergeben.

Eine ganz eigenartige Deutung läßt sich der Wellengleichung (4) geben. Man geht aus von der Betrachtung der Wellenbewegung, die man erhält, wenn man die linke Seite von (5) gleich einer beliebig wählbaren Konstanten setzt, also

$$S^*(x, y, z, x', y', z', t' - t) = \text{Const.}$$

Wenn diese Wellenflächen entgegen den bisher betrachteten auch nicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Massenpartikel fortschreiten, so geben sie doch zufolge der früher bewiesenen Relation

$$\mathfrak{G}' = \text{grad}' S^*$$

den Impuls des Massenpartikels an jeder Stelle A' richtig wieder. Zufolge der Beziehung (7) ist die Wellenbewegung auch durch die Gleichung

$$S - W(t' - t) = \text{Const.}$$

dargestellt. Die Phase der Wellenbewegung ist also von dem Bau

$$\Phi = S - Wt' - \Theta,$$

wobei Θ für eine bestimmte Wellenfläche einen konstanten Wert hat. Bei gegebenen A und A' werden die Wellen aber auch noch mit W variieren, so daß eine beliebige, von der Wellenausbreitung getragene Fortpflanzung durch eine Spektralformel gegeben sein wird

$$\Psi = \int a(x, y, z, x', y', z', W)\sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)dW,$$

wobei h eine Konstante von der gleichen Dimension wie S bedeutet. Auch Θ hat diese Dimension und im allgemeinen ist vorauszusetzen

$$\Theta = \Theta(W).$$

Die Integration ist bei festgehaltenem A, A' und t' auszuführen. Unter denselben Nebenbedingungen liefert die Differentiation von Φ

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial W}dW,$$

so daß sich das Integral auch schreiben läßt

$$\Psi = \int a\,\frac{\sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)}{\frac{\partial\Phi}{\partial W}}\,d\Phi.$$

Im Speziellen werde nun vorausgesetzt, daß die behandelte Erscheinung nur einen sehr schmalen Spektralbereich umfassen soll, die Amplitude a nur zwischen den engen Grenzen W bis $W + \Delta W$ des Energieparameters merklich von Null verschieden sei. Dem entsprechen die Grenzen Φ bis Φ' mit der Beziehung

$$\Phi' = \Phi + \frac{\partial\Phi}{\partial W}\Delta W.$$

[1]) Whittaker l. c., S. 323.

Im Integranden kann der sin als die einzige im Integrationsbereich rasch veränderliche Funktion vorausgesetzt werden. Dann läßt sich mit großer Annäherung schreiben

$$\Psi = \frac{a}{\frac{\partial \Phi}{\partial W}} \int_{\Phi}^{\Phi'} \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right) d\Phi.$$

Das auftretende Integral gibt ausgewertet

$$\left| -\frac{\cos\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)}{\frac{2\pi}{h}} \right|_{\Phi}^{\Phi'} =$$

$$= \frac{2\sin\left(\frac{2\pi}{h}\frac{\Phi' - \Phi}{2}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}\frac{\Phi' + \Phi}{2}\right)}{\frac{2\pi}{h}}$$

Nach dem obigen hat man einzuführen

$$\Phi' - \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial W} \Delta W,$$

ferner wird man mit hinreichender Näherung setzen können

$$\frac{\Phi' + \Phi}{2} = \Phi,$$

so daß man als Resultat der Rechnung schreiben kann

$$\Psi = a \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}} \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right).$$

Es genügt also, zu bemerken, daß für alle auftretenden Funktionen ein mittlerer Wert im Spektralgebiet zu nehmen ist; dann kann man alle die Querstriche in Hinkunft weglassen. Wir schreiben die erhaltene Formel nunmehr in der Gestalt

$$\Psi = P \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right), \quad P = a \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W\right)}{\frac{\pi}{h}\frac{\partial \Phi}{\partial W}}.$$

Das Resultat besagt, daß die ursprüngliche Trägerwelle

$$\psi = a \sin\left(\frac{2\pi}{h}\Phi\right)$$

moduliert ist. Dieser Effekt kommt durch Interferenz aller in dem engen Spektralbereich enthaltenen Wellen von verschiedenem Energieparameter W, der sogenannten Wellengruppe, zustande.

Es hat nun P als Funktion von

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W}$$

ein Maximum

$$P = a\,\Delta W \quad \text{für} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial W} = 0.$$

Symmetrisch dazu treten Nullstellen auf

$$P = 0 \text{ für } \frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W = nh, \; n = 1, 2, 3, \cdots.$$

Eine abnehmende Reihe von Extremalwerten vom Betrage

$$|P| = \frac{a\,\Delta W}{(2n+1)\frac{\pi}{2}} \quad \text{für} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial W}\Delta W = (2n+1)\frac{h}{2}$$

ist weiter zu verzeichnen. Die Verhältnisse entsprechen vollkommen denen der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen hinter einem engen Spalt. In Fig. 2 sind die durch die Formel gegebenen Werte von Ψ graphisch zur Darstellung gebracht.

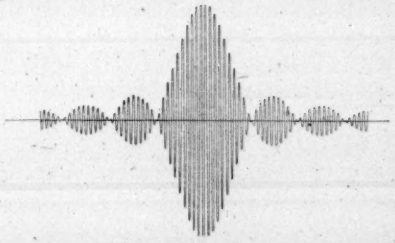


Fig. 2.

Die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W} = \text{Const}$$

bestimmt somit das Fortschreiten der Modulation. Deren Ausbreitungsgeschwindigkeit wird als die Gruppengeschwindigkeit bezeichnet, im Gegensatz zu der durch die Gleichung

$$\Phi = \text{Const}$$

bestimmten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Trägerwelle, welche als Phasengeschwindigkeit bezeichnet wird. Man erkennt also, daß die Gruppengeschwindigkeit im allgemeinen von der Phasengeschwindigkeit verschieden sein wird. Nachdem die Energiedichte von Wellen dem Quadrat der Amplitude proportional zu sein pflegt, stellt die Gruppengeschwindigkeit offenbar die Ausbreitungsgeschwindigkeit der von den Wellen getragenen Energie dar. Insbesondere die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial W} = 0$$

stellt die Bewegung des Energiemaximums dar. Für Φ seinen Wert eingesetzt, schreibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial W} - t' - \frac{d\Theta}{dW} = 0.$$

Man kann setzen

$$\frac{d\Theta}{dW} = -t$$

und erhält die Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial W} = t' - t,$$

also genau die Gleichung (4). Wir sind durch die Relativitätstheorie bereits daran gewöhnt, einen Massenpunkt als Energieknoten aufzufassen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet erscheint die Beschreibung der Bewegung des Massenpunktes durch eine Wellengruppe als etwas ganz Natürliches.

Gleichung (6) stimmt mit (4) überein, wie sich zeigen läßt. Man erhält nämlich aus Gleichung (7) durch Differentiation nach $t' - t$

$$\frac{\partial S^*}{\partial (t'-t)} = \frac{\partial S}{\partial W}\frac{\partial W}{\partial (t'-t)} - (t'-t)\frac{\partial W}{\partial (t'-t)} - W$$

oder anders geschrieben

$$\frac{\partial S^*}{\partial (t'-t)} + W = \left[\frac{\partial S}{\partial W} - (t'-t)\right]\frac{\partial W}{\partial (t'-t)}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung verschwindet zufolge (4) und man erhält

$$\frac{\partial S^*}{\partial (t'-t)} + W = 0,$$

was mit Gleichung (6) übereinstimmt. Die durch (4) und durch (6) dargestellten Elementarwellen sind also die nämlichen.

Das Bild einer Wellengruppe für die Bewegung des Massenpartikels führt unmittelbar auf eine Integrationsmethode der Dynamik. Die von jedem Punkt A ausgehenden Elementarphasenwellen gestatten mit Hilfe des Huyghensschen Prinzipes das Fortschreiten einer ganz beliebigen Ausgangsphasenfläche zu ermitteln; die Phasenfläche zu irgendeiner Zeit ergibt sich als Einhüllende der zur Anfangszeit von der Anfangsphasenfläche ausgehenden Elementarphasenwellen. Diese Einhüllende setzt sich aus lauter Flächenelementen von Elementarphasenwellen zusammen; die für diese geltende Beziehung

$$\mathfrak{G}' = \operatorname{grad}' S$$

muß daher für die Einhüllende selbst auch bestehen bleiben.

Von nun an soll mit diesen ganz allgemeinen Phasenwellen gearbeitet werden. Da für diese im allgemeinen kein Ausgangszentrum A existiert, so können wir den auf der Wellenfläche fortschreitenden bisher mit A' bezeichneten Punkt nunmehr einfach A nennen, d. h. für die mit der Phasenfläche fortschreitenden räumlichen Koordinaten die Striche von nun an einfach weglassen. Die zuletzt angeschriebene Formel schreibt sich dann

$$\mathfrak{G} = \operatorname{grad} S. \tag{8}$$

Sie besagt, daß der Impuls als Gradient aus einem skalaren Potential sich herleiten läßt, welches man als die Wellenflächenfunktion der zuletzt betrachteten Phasenwellen zu deuten hat. In generalisierten Koordinaten schreibt sich diese Beziehung

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}.$$

Die p_i müssen unter den gemachten Voraussetzungen den Energiesatz in der Gestalt

$$H(p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3) = W$$

erfüllen. Daraus folgt für die Wellenflächenfunktion S das Bestehen der partiellen Differentialgleichung

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \frac{\partial S}{\partial q_3}, q_1, q_2, q_3\right) = W.$$

Man erkennt darin die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung der Mechanik. Jede vollständige Lösung derselben

$$S = S(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

mit 3 willkürlichen Integrationskonstanten α_1, α_2, α_3 stellt eine mögliche Phasenwellenflächenfunktion dar. Durch Einsetzen dieses Integrales muß sich die partielle Differentialgleichung auf eine Relation zwischen den auftretenden Konstanten

$$W(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = W$$

reduzieren. Der Energieparameter ist mithin durch die 3 Integrationskonstanten bestimmt. Man kann mit dieser Relation auch umgekehrt den Energieparameter als eine der drei willkürlichen Integrationskonstanten einführen.

Die Phasenfunktion

$$\Phi = S - Wt - \Theta(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

dieser allgemeinen Phasenwellen enthält die früher betrachteten Elementarphasenwellen als Spezialfall. Nunmehr können die drei Parameter α_1, α_2, α_3 beliebig variiert werden, was auf den Übergang zu Wellenscharen mit anderem Energieparameter und anderer Orientierung der Wellennormale hinauskommt. Eine ganz beliebige, durch diese Wellenausbreitung getragene Fortpflanzung wird demnach durch die verallgemeinerte Spektralformel

$$\Psi = \int\int\int a(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \sin\left(\frac{2\pi}{h} \Phi\right) d\alpha_1 d\alpha_2 d\alpha_3$$

gegeben sein.

Beschränkt sich das Spektrum auf die engeren Bereiche $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ und werden für jeden von ihnen dieselben Annahmen gemacht wie vorhin bezüglich ΔW, so erhält man durch schrittweise Integration, indem man dieselbe Rechnung wie dort dreimal hintereinander auszuführen hat, als Näherungsresultat

$$\Psi = P \sin\left(\frac{2\pi}{h} \Phi\right)$$

mit

$$P = a \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_1} \Delta\alpha_1\right)}{\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_1}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_2} \Delta\alpha_2\right)}{\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_2}} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_3} \Delta\alpha_3\right)}{\frac{\pi}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_3}}$$

Für alle auftretenden Funktionen ist wieder ein mittlerer Wert im Spektralgebiet zu nehmen. Die Formel stellt tatsächlich eine punktförmige Energiekonzentration an der Stelle

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_3} = 0$$

dar. Diese drei Gleichungen definieren strenge den Ort des Energiemaximums, ganz unabhängig von allen vereinfachenden Voraussetzungen und Annäherungen. Die Art des Energieabfalles von dieser Stelle nach allen Richtungen wird hingegen wohl von den gemachten speziellen Annahmen abhängen.

Die Gleichungen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_i} = 0,$$

welche die Lage des Energieknotens bestimmen, schreiben sich nach Einführung der Formel für die Phasenfunktion

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} - \frac{\partial W}{\partial \alpha_i} t - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_i} = 0$$

oder

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial W}{\partial \alpha_i} t + \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_i}.$$

Man kann die Bezeichnungen einführen

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_i} = \omega_i, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_i} = \beta_i.$$

Nachdem W eine gegebene Funktion der α_i ist, so sind die ω_i ganz bestimmte Konstante. Hingegen ist Θ eine beliebige Funktion der α_i, darum sind die β_i ganz willkürliche Konstante. Die Bewegungsgleichungen für den Energieknoten nehmen dann die Gestalt an

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \omega_1 t + \beta_1,$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \omega_2 t + \beta_2,$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_3} = \omega_3 t + \beta_3.$$

Hat man für die Integrationskonstanten α_i aber von vornherein eine solche Wahl getroffen, daß eine davon mit dem Energieparameter identisch ist, etwa

$$\alpha_1 = W,$$

so gilt

$$\omega_1 = \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = 1, \quad \omega_2 = \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \omega_3 = \frac{\partial W}{\partial \alpha_3} = 0$$

und die Bewegungsgleichungen schreiben sich einfacher

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \beta_1 + t,$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \beta_2,$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_3} = \beta_3.$$

Die erhaltenen Gleichungen stellen genau die Hamilton-Jacobische Integrationsmethode für die Dynamik des Massenpunktes dar, wenn die Hamiltonsche Funktion die Zeit explizit nicht enthält. Dieser Erfolg läßt die grundlegende Bedeutung erkennen, welche die entwickelten Vorstellungen über die Phasenwellen für die Dynamik des Massenpartikels besitzen. Ein von E. Schrödinger[1]) ausgesprochener Gedanke erscheint hiermit analytisch durchgeführt.

Alle erhaltenen Wellengleichungen der Dynamik haben, soweit sie sich nicht schon von vorneherein als identisch erwiesen, immer wieder die Grundgleichungen der Dynamik in irgendeiner Gestalt geliefert, so daß alle diese Wellengleichungen nur als verschiedene Darstellungen ein und derselben dynamischen Wellenausbreitung aufgefaßt werden müssen. Wie A. Sommerfeld und E. Schrödinger[2]) bemerken, hat Felix Klein sich vergeblich bemüht, im Anschluß an Hamilton derartige quasioptische Betrachtungen in der Mechanik wieder zur Gel-

1) l. c. S. 501.
2) l. c. S. 490.

tung zu bringen. Solche Vorstellungen glaubte man offenbar entbehren zu können.

§ 3. Phasenwellen und Quantentheorie.

Trägerwellen vom Bau

$$\psi = a \sin \frac{2\pi}{h}(S - Wt - \Theta),$$

die sogen. Phasenwellen, geben von den Gesetzen der höheren Dynamik in geradezu verblüffender Weise Rechenschaft, wie im Vorhergehenden gezeigt werden konnte. Ein schmaler Spektralbereich solcher Phasenwellen erzeugt durch Interferenz einen Energieknoten, welcher das Massenpartikel repräsentiert. L. de Broglie hat diese Phasenwellen von neuem entdeckt durch die wichtige Rolle, welche sie in der Quantentheorie spielen.

Die Ausbreitung der Phasenwellenflächen ist durch die Gleichung gegeben

$$S - Wt = \text{const.}$$

Durch Differentiation erhält man hierfür die Differentialgleichung

$$\text{grad } S \, d\mathfrak{r} - W dt = 0$$

und weiter zufolge (8)

$$\mathfrak{G} d\mathfrak{r} = W dt.$$

Für die orthogonalen Trajektorien der Wellenflächen, die Strahlenbahnen, werde das Bogenelement mit ds bezeichnet. Man hat

$$\mathfrak{G} d\mathfrak{r} = |\mathfrak{G}| ds$$

und kann die Differentialgleichung der Ausbreitung der Phasenwellenfläche weiter schreiben

$$|\mathfrak{G}| ds = W dt.$$

Nun ist

$$\frac{ds}{dt} = u$$

die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phasenwellen, kurz Phasengeschwindigkeit genannt. Man findet für sie aus der obigen Differentialgleichung

$$u = \frac{W}{|\mathfrak{G}|} \tag{9}$$

Wir stellen sogleich die Formel für den Betrag v der Geschwindigkeit des Massenpartikels gegenüber. Man erhält ihn aus der Hamiltonschen kanonischen Gleichung

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

durch Spezialisierung für eine in die Partikelbahn gelegte Koordinate zu

$$v = \frac{\partial W}{\partial |\mathfrak{G}|}.$$

Der Vergleich dieser Formel mit (9) läßt erkennen, daß man im allgemeinen

$$v \neq u$$

zu erwarten hat.

Den Zusammenhang zwischen u und v erkennt man auf die einfachste Weise, wenn man in Gleichung (9) für W und $\mathfrak{G}$ ihre Werte substituiert. Man erhält so die Formel

$$u = \frac{mc^2 + V}{mv}, \tag{9'}$$

wobei im allgemeinen noch die Abhängigkeit der Masse m von der Geschwindigkeit v des Partikels zu berücksichtigen ist. Besonders einfach wird dieser Zusammenhang bei Nichtvorhandensein eines äußeren Kraftfeldes

$$V = 0,$$

für diesen reduziert sich Gleichung (9') auf

$$u = \frac{c^2}{v}.$$

Nun kann sich ein Partikel nur mit Unterlichtgeschwindigkeit bewegen, man hat also stets

$$v < c.$$

Hierfür liefert die Gleichung mit Notwendigkeit

$$u > c,$$

d. h. die Phasenwellen bewegen sich mit Überliehtgeschwindigkeit, was aber keinen Widerspruch gegen das spezielle Relativitätsprinzip bedeutet, da der Energietransport dieser Wellen nicht mit der Phasengeschwindigkeit u, sondern bloß mit der Gruppengeschwindigkeit v erfolgt. Die Gleichung schreibt sich symmetrischer

$$\frac{u}{c} \frac{v}{c} = 1.$$

Man ersieht daraus, daß die Phasengeschwindigkeit im selben Verhältnis die Vakuumlichtgeschwindigkeit übersteigt, als die Partikelgeschwindigkeit diese Geschwindigkeit unterschreitet. Bei kleinen Partikelgeschwindigkeiten ergeben sich also enorme Phasengeschwindigkeiten. Im allgemeinen durch die Formel (9') gegebenen Falle liegen die Verhältnisse nicht viel anders, da für die gebräuchlichen Felder

$$V << mc^2$$

zu sein pflegt.

Aus Gleichung (8) folgt ferner die Identität der Partikelbahnen mit den Strahlenbahnen der Phasenwellen. Demzufolge gilt für den Extremwert des Wirkungsintegrales auch die Umformung

$$\int_A^{A'} \mathfrak{G} d\mathfrak{r} = \int_A^{A'} |\mathfrak{G}| ds.$$

Nach (9) folgt weiter

$$|\mathfrak{G}| = \frac{W}{u},$$

so daß man für den Extremwert des Wirkungsintegrals schließlich erhält

$$\int_{\lambda}^{\lambda'} \mathfrak{G}\, d\tau = W \int_{\lambda}^{\lambda'} \frac{ds}{u},$$

d. h. es wird bis auf den konstanten Faktor W identisch mit dem Extremwert vom Integral des Fermatschen Prinzipes für die Phasenwellen. So liefern also das Prinzip der kleinsten Wirkung für das Massenpartikel und das Fermatsche Prinzip für die zugehörigen Phasenwellen nicht nur die nämlichen Extremalen zufolge der Identität von Partikelbahn und Strahlenbahn, sondern die Extremwerte der auftretenden Integrale unterscheiden sich bloß um einen konstanten Faktor. Dem trägt man Rechnung, indem man nicht nur die Extremwerte, sondern die Integrale der beiden Prinzipe selber miteinander identifiziert bis auf einen konstanten Faktor, welcher aus bloßen Dimensionsbetrachtungen heraus schon mit der Energie identifiziert werden könnte. Durch vierdimensionale Betrachtungen ähnlicher Art hat L. de Broglie die Eigenschaften der Phasenwellen ermittelt.

Wir schreiben die Gleichung der Phasenwelle, Trägerwelle, nunmehr in der Gestalt

$$\psi = a \sin 2\pi \left[\frac{S}{h} - \frac{W}{h} t - \frac{\Theta}{h} \right].$$

Der Faktor von t innerhalb der eckigen Klammer hat die Bedeutung der Frequenz der Phasenwellen

$$\nu = \frac{W}{h}$$

und es folgt daraus die Beziehung

$$W = h\nu \qquad (10)$$

für den Energieparameter. Demnach ist die Energie der Frequenz der Phasenwellen proportional und der Proportionalitätsfaktor ist jene Größe, welche eingeführt worden war als eine Konstante von derselben Dimension wie S, also der einer Wirkung. Die Beziehung (10) ist also genau von derselben Gestalt, wie sie nach der Bohrschen Frequenzbedingung zwischen der Energie einer ausgesendeten Strahlung und deren Frequenz besteht. Sie entspricht jener Fassung der Quantentheorie, mit welcher M. Planck zuerst die Energieverteilung der Hohlraumstrahlung erklärt hat, wonach eine Strahlung nur in Energiequanten vom Betrage $h\nu$ auftritt. Die formale Übereinstimmung legt es nahe, diese Quantenhypothese auch auf die Phasenwellen der Dynamik auszudehnen und auch die bereits mit h bezeichnete Konstante mit dem Planckschen Wirkungsquantum zu identifizieren. Nach demselben Gesetze, nach welchem eine Strahlungsfrequenz mit einem Energiequantum verknüpft ist, wäre demnach ein Massenpartikel als Energiequantum mit einer Frequenz verknüpft, nämlich der seiner Phasenwellen. Dies ist der Gedankengang, nach welchem L. de Broglie die Frequenz der Phasenwellen erschlossen hat.

Die aus (9) für den Betrag des Impulses erhaltene Formel schreibt sich bei Anwendung von (10)

$$|\mathfrak{G}| = \frac{h\nu}{u}.$$

Nun bedeutet der Ausdruck

$$\frac{\nu}{u} = \frac{1}{\lambda}$$

nichts anderes als die Wellenzahl, d. i. die auf die Längeneinheit des Phasenstrahles entfallende Anzahl von Phasenwellenlängen. Man erhält also die einfache Formel

$$|\mathfrak{G}| = h \frac{1}{\lambda}, \qquad (11)$$

welche besagt, daß der Betrag des Impulses der Wellenzahl der Phasenwellen proportional ist, wobei als Proportionalitätsfaktor ebenfalls das Plancksche Wirkungsquantum steht.

Nunmehr sollen noch die besonderen Verhältnisse besprochen werden, welche vorliegen, wenn die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung durch die Methode der Separation der Variabeln integrierbar ist. Der Fall liegt vor, wenn bei Einführung geeigneter Variabler eine Lösung vom Bau

$$S = \sum S_k(q_k, a_k)$$

erhalten wird. Man findet daraus für die Impulse die Ausdrücke

$$p_i = \frac{\partial \sum S_k}{\partial q_i} = \frac{dS_i}{dq_i}.$$

Die Gleichung der Phasenwelle schreibt sich dann

$$\psi = a \sin \frac{2\pi}{h} (\sum S_k - Wt - \Theta).$$

Das Fortschreiten der Phasenwellenflächen längs einer der Koordinatenlinien, etwa der q_i-Linie mit der Gleichung

$$q_k = \text{const} \quad \text{für} \quad k \neq i,$$

erfolgt nach der Formel

$$S_i - Wt = \text{const}.$$

Durch Differentiation erhält man unter Beachtung des obigen hierfür die Differentialgleichung

$$p_i dq_i - W dt = 0.$$

Daraus folgert man für die Phasengeschwindigkeit längs der q_i-Linie die Formel

$$u_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{W}{p_i}.$$

Für die Impulskomponente folgt daraus analog wie zuvor

$$p_i = \frac{W}{u_i}$$

und weiter zufolge (10)

$$p_i = \frac{h\nu}{u_i} = h\frac{1}{\lambda_i},$$

wobei der reziproke Wert von λ_i die Anzahl von Stellen gleicher Phase bedeutet, welche auf die Längeneinheit der q_i-Linie entfallen, und kurz als Wellenzahl auf der q_i-Linie bezeichnet werden kann. Es ist wohl zu beachten, daß diese Größe bei schiefem Durchgang der q_i-Linie durch die Phasenwellenflächen natürlich immer kleiner ist als die zuvor schlechtweg als Wellenzahl bezeichnete Größe.

Dort wo die Integrationsmethode durch Separation der Variabeln zum Ziel führt, handelt es sich immer um sogenannte bedingt periodische Systeme, das sind solche mit Bewegungen, welche in bezug auf jede der Separationsvariabeln für sich periodisch sind. Nur unter der Bedingung, daß die Perioden der einzelnen Variabeln untereinander kommensurabel sind, ist die resultierende Bewegung auch periodisch.

Die Separationsvariabeln dienen nach Epstein und Schwarzschild zur Aufstellung der Sommerfeldschen Quantenbedingungen

$$\oint p_i dq_i = nh, \quad n \text{ ganze Zahl.}$$

Die Einführung des oben erhaltenen Ausdruckes für p_i ergibt nach Durchkürzen durch h

$$\oint \frac{dq_i}{\lambda_i} = n, \quad n \text{ ganze Zahl.} \qquad (12)$$

Das Kreisintegral bedeutet die Integration über eine Periode der Integrationsvariabeln. Die Bedingung für die stationären Bahnen der Quantentheorie in der Gestalt (12) gestattet aber eine ungemein einfache Interpretation. Das Integral links stellt nichts anderes dar, als die auf eine in sich geschlossene q_i-Schleife entfallende Anzahl von Perioden der Phasenwelle. Diese kann nur eine ganze Zahl sein, so lautet die Bedingung. Sie ist von derselben Gestalt wie die Interferenzbedingung in der Fraunhoferschen Theorie des Beugungsgitters oder wie eine Resonanzbedingung für das Auftreten stehender Wellen. Tatsächlich wird der kontinuierliche Zug von Phasenwellen sich dann nur durch Interferenz nicht auslöschen, wenn die Bedingung (12) erfüllt ist.

Auf nicht geschlossenen q_i-Linien erfolgt im allgemeinen bloß ein Pendeln der Phase zwischen festen Grenzen und die Schleife besteht in einem bloßen Hin- und Hergang auf einem begrenzten Stück derselben. Die hin- und herlaufenden Phasenwellen müssen dann stehende Wellen mit Knoten und Bäuchen längs solcher q_i-Linien erzeugen. In Analogie zu den offenen und gedeckten Pfeifen muß man erwarten, daß in den Quantenbedingungen an Stelle der ganzen Zahlen auch ungerade Vielfache von $\frac{1}{2}$ unter Umständen auftreten können. In den Fällen, wo die Separationsvariablen nicht eindeutig festgelegt sind, muß ein noch höher ausgebildetes System stehender Phasenwellen auftreten.

Da sich aus (12) wieder umgekehrt die Sommerfeldschen Quantenbedingungen ergeben, so kann man sagen, daß die Bedingungen für die stationären Bahnen der Quantentheorie nichts anderes sind als Interferenzbedingungen für die Phasenwellen von einer uns ganz geläufigen Gestalt. So erscheint die Quantenmechanik des Bohrschen Atommodelles in letzter Linie bloß als natürliche Folge der Energiequantenhypothese, ausgedrückt durch Gleichung (10).

Aber nicht nur die Bewegung der Elektronen, auch die der Gasmoleküle muß man von Phasenwellen erzeugt denken. Für das ideale Gas hat man keine anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen in Rechnung zu setzen, so daß für den Zusammenhang zwischen Molekülgeschwindigkeit v und Phasengeschwindigkeit u die einfache Formel

$$u = \frac{c^2}{v}$$

herangezogen werden kann. Für

$$v = 10^5 \text{ cm/sec},$$

was im Mittel die Größenordnung der Molekülgeschwindigkeiten bei normaler Temperatur bedeutet, berechnet man so für die Phasengeschwindigkeit den enormen Wert

$$u = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm/sec}.$$

Bei einer mittleren freien Weglänge von 10^{-5} cm, der Größenordnung im Normalzustande der Gase, folgert man weiter als mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Gasmoleküls 10^{-10} sec. In der nämlichen Zeit legt die Phasenwelle den gewaltigen Weg

$$9 \cdot 10^5 \text{ cm} = 9 \text{ km}$$

zurück. Sie wird also in einem Gasbehälter, welcher lineare Dimensionen von der Größenordnung von 1 m besitzt, inzwischen viele tausende Male von den Wänden hin und her reflektiert. Das Innere des Gasbehälters ist nach allen

Richtungen durchflutet von den Phasenwellen der eingeschlossenen Gasmoleküle. Trotz der Zusammenstöße der Gasmoleküle muß sich nach L. de Broglie durch Interferenz der Phasenwellen von selbst immer ein stationärer Schwingungszustand ausbilden, wie man ihn auch im Falle der Hohlraumstrahlung mit so großem Erfolg als wirksam vorausgesetzt hat. Nur die in dem Volumen des Gasbehälters möglichen stehenden Wellen werden sich stationär halten können.

Die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung liefert für den Fall

$$V = 0$$

für S als Lösung eine lineare Funktion der Kartesischen Koordinaten, so daß man die Phasenwellen als ebene Wellen ansetzen kann. Die möglichen stehenden Wellen in einem Hohlraum sollen nach der von Rayleigh und Jeans begründeten Methode für eine spezielle Begrenzung, ein rechtwinkeliges Parallelepiped, ermittelt werden. In eine Ecke und die dort zusammenlaufenden Kanten sei laut Fig. 3 ein rechtwinkeliges Achsensystem hineingelegt. Es werde für die Reflexion an den spiegelnden Seitenflächen des Hohlraums die Annahme gemacht, daß die Schwingung hierbei ihr Vorzeichen umkehrt. Dann gibt eine ebene Welle,

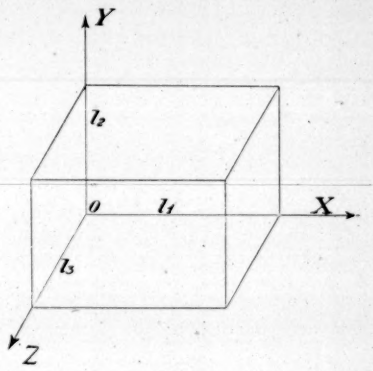


Fig. 3.

deren Wellennormale die Winkel α_1, α_2 und α_3 mit der X-, Y- und Z-Achse einschließt, durch Interferenz mit der an der Ebene $x = 0$ reflektierten Welle

$$\psi = a \sin 2\pi \left(\nu t + \frac{x \cos \alpha_1 + y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) -$$

$$- a \sin 2\pi \left(\nu t + \frac{- x \cos \alpha_1 + y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) =$$

$$= 2a \cos 2\pi \left(\nu t + \frac{y \cos \alpha_2 + z \cos \alpha_3}{\lambda} + \vartheta \right) \sin 2\pi \frac{x \cos \alpha_1}{\lambda}.$$

Es treten Knoten $\psi = 0$ auf für die parallelen Ebenen

$$\frac{2 x \cos \alpha_1}{\lambda} = n \text{ (ganze Zahl)}.$$

Insbesondere die Reflexionsebene ist Knotenebene zufolge

$$x = 0 \text{ für } n = 0.$$

Da die gegenüberliegende Parallelepipedebene $x = l_1$ gleichfalls reflektiert, so muß auch sie Knotenebene sein, so daß eine Bedingungsgleichung von der Gestalt

$$\frac{2 l_1 \cos \alpha_1}{\lambda} = n_1$$

resultiert, wobei n_1 jede beliebige von Null verschiedene ganze Zahl sein kann. Wechselt bei der Reflexion der Welle die Schwingung ihr Vorzeichen nicht, so bleibt dieselbe Bedingungsgleichung bestehen, es treten nur Schwingungsbäuche an Stelle der Knoten an den Begrenzungsflächen auf[1]. Zu der abgeleiteten Bedingungsgleichung treten noch die für die beiden anderen Achsenrichtungen hinzu. Wir schreiben alle zusammen in der Form

$$\frac{n_1}{l_1} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_1, \quad \frac{n_2}{l_2} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_2, \quad \frac{n_3}{l_3} = \frac{2}{\lambda} \cos \alpha_3.$$

Bei jeder Reflexion an einer Begrenzungsebene ändert sich bloß das Vorzeichen eines der Richtungskosinusse, während ihr Betrag immer der gleiche bleibt. Durch das Zusammenwirken aller Wellen mit Richtungskosinussen von gleichem Absolutwerte entsteht eine stehende Welle, wenn die obigen drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind. Die verschiedenen stehenden Wellen werden mithin durch die Wertetripel

$$n_1, n_2, n_3$$

von Null verschiedener, positiver ganzer Zahlen

1) Eine geometrische Ableitung dieser Bedingung findet sich in dem Aufsatze des Verfassers: Physik. Zeitschr. **19**, 122, 1918.

eindeutig bestimmt. Durch Quadrieren und Addieren der drei Gleichungen eliminiert man die Richtungskosinusse und erhält die Beziehung

$$\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2+\left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2+\left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2=\left(\frac{2}{\lambda}\right)^2$$

zur Berechnung der Wellenzahl

$$\frac{1}{\lambda}$$

einer stehenden Welle.

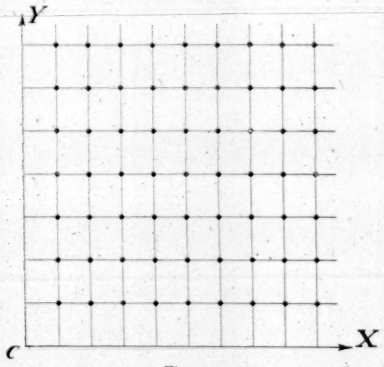


Fig. 4.

Den erhaltenen Gleichungen läßt sich eine anschauliche geometrische Interpretation geben. Man denke sich in einem orthogonalen Koordinatensystem alle Punkte mit den Koordinaten

$$x=n_1\frac{1}{l_1},\quad y=n_2\frac{1}{l_2},\quad z=n_3\frac{1}{l_3}$$

konstruiert. Man erhält so ein rechtwinkelig parallelepipedisches Raumgitter. In der Fig. 4 ist eine der Netzebenen normal zur Z-Achse gezeichnet. Die Punktkolonnen folgen von der Y-Achse weg in Distanzen $\frac{1}{l_1}$, die Punktzeilen von der X-Achse weg in Abständen $\frac{1}{l_2}$ C repräsentiert einen jener Punkte der positiven Z-Achse, welche vom Koordinatenursprung in Abständen $\frac{1}{l_3}$ aufeinander folgen und in deren jedem eine solche Netzebene schneidet. Die Gitterpunkte erfüllen bloß den ersten Oktanten des Achsenkreuzes und die begrenzenden Koordinatenebenen selber sind nicht von Gitterpunkten belegt.

Die Gitterpunkte bestimmen durch ihre Lage ein Tripel von Null verschiedener, positiver ganzer Zahlen n_1, n_2, n_3 und sind dadurch eindeutig den Eigenschwingungen des betrachteten Hohlraumes zugeordnet. Jeder Gitterpunkt bestimmt durch seinen Abstand vom Koordinatenursprung

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

zufolge der sich ergebenden Relation

$$r=\frac{2}{\lambda}$$

die doppelte Wellenzahl der zugeordneten Eigenschwingung. Der vom Koordinatenursprung zum Gitterpunkt gezogene Strahl hat als Richtungskosinusse gerade die weiteren Bestimmungsstücke

$$\cos\alpha_1,\quad \cos\alpha_2,\quad \cos\alpha_3$$

der zugeordneten Eigenschwingung.

Eine um den Koordinatenursprung mit dem Radius

$$r=\frac{2}{\lambda}$$

geschlagene Kugel schließt alle Gitterpunkte ein, welche Eigenschwingungen mit Wellenzahlen $\leq\frac{1}{\lambda}$ repräsentieren. Sie erfüllen einen Kugeloktanten vom Rauminhalt

$$J=\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}r^3=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3.$$

Jedes der rechtwinkeligen Elementarparallelepipede des Gitters hat einen Rauminhalt

$$i=\frac{1}{l_1}\frac{1}{l_2}\frac{1}{l_3}.$$

Die Anzahl der Elementarparallelepipede im obigen Kugeloktanten berechnet sich nach einer für größere r gültigen asymptotischen Formel einfach zu

$$Z=\frac{J}{i}=l_1l_2l_3\frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{\lambda}\right)^3.$$

Dies ist zugleich auch die Anzahl der eingeschlossenen Gitterpunkte, da diese in solchen Raumgittern in gleicher Anzahl wie die Elementarparallelepipede auftreten. Verschiebt man nämlich bei festgehaltenen Elementarparallelepipeden den Gitterpunkt

$$n_1=n_2=n_3=1$$

ein wenig gegen den Koordinatenursprung und alle übrigen Gitterpunkte parallel dazu um den gleichen Weg in der gleichen Richtung, so schließt jedes der Elementarparallelepipede einen und nur einen Gitterpunkt ein. Insbesondere stellt Z zugleich die Anzahl aller jener Eigenschwingungen dar, welche durch die eingeschlossenen Gitterpunkte repräsentiert werden, also die Anzahl aller Eigenschwingungen mit einer Wellenzahl $\leq\frac{1}{\lambda}$. Durch Differentiieren

folgert man weiter

$$dZ = l_1 l_2 l_3 \, 4\pi \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 d\left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

als Anzahl aller Eigenschwingungen mit einer Wellenzahl in den Grenzen

$$\frac{1}{\lambda} \text{ bis } \frac{1}{\lambda} + d\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

Bemerkenswert an diesen asymptotischen Formeln ist, daß die Zahl der Eigenschwingungen einfach nur dem Volumen des Hohlraumes proportional ist, während die spezielle Form der rechtwinkelig parallelepipedischen Gestalt ohne jeden Einfluß ist. Allgemeinere Betrachtungen erweisen die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für eine beliebige Gestalt der Begrenzung[1]).

Speziell für die Phasenwellen hat man nach (11) zu setzen

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{|\mathfrak{G}|}{h}$$

und bekommt so weiter

$$dZ = \frac{l_1 l_2 l_3 \, 4\pi \, \mathfrak{G}^2 d|\mathfrak{G}|}{h^3}$$

Der Zähler dieses Bruches stellt nichts anderes als den Phasenbereich

$$d\Phi = l_1 l_2 l_3 \, 4\pi \, \mathfrak{G}^2 d|\mathfrak{G}|$$

der Moleküle des Volumens $l_1 l_2 l_3$ mit Geschwindigkeiten in den Impulsgrenzen

$$|\mathfrak{G}| \text{ bis } |\mathfrak{G}| + d|\mathfrak{G}|$$

dar. Die erhaltene Formel besagt, daß in diesem Phasenbereich nur eine Anzahl

$$dZ = \frac{d\Phi}{h^3}$$

möglicher Molekülzustände existieren. Diese Formel war von M. Planck rein formal als Quantisierungsvorschrift für die Gasmoleküle aufgestellt und in erfolgreicher Weise zur Berechnung der chemischen Konstante der Gase verwendet worden. Aber die Vorstellung gequantelter Molekülzustände erschien vielen so abenteuerlich, daß man es meist vorzog, die chemische Konstante der Gase mit Umgehung der Quantelung der Gasmoleküle zu berechnen. Auf dem hier nach L. de Broglie durchgeführten Wege wurden die diskreten Molekülzustände als natürliche Folge davon erhalten, daß in einem Hohlraum bloß eine diskrete Anzahl stationärer Phasenwellen möglich ist, welche mit den Molekülzuständen in fester Verknüpfung stehen. Ja, man hätte direkt auch die Formel (12) zur Behandlung dieses Problems heranziehen können. Nur zwecks größerer Anschaulichkeit und, um an geläufige Vorstellungen anzuknüpfen, wurde der eingeschlagene Weg gewählt. Auch die Quantelung der Gasmoleküle basiert somit letzten Endes auf nichts anderem als der fundamentalen Quantenformel (10).

Die Phasenwellen gestatten also, das ideale Gas statistisch wie die Hohlraumstrahlung zu behandeln. Bose[1]) hat umgekehrt die Hohlraumstrahlung wie ein ideales Gas behandelt mit einer eigens zu diesem Zwecke erfundenen Statistik, was nach den entwickelten Anschauungen natürlich auch möglich sein muß. A. Einstein[2]) hat diese Gedanken zu einer Theorie der Gasentartung weiter ausgebaut und die ersten Brücken zum Ideenkreis L. de Broglies geschlagen. Eine längere Kette von Diskussionen schloß sich daran an[3]) und schließlich hat E. Schrödinger[4]) das Problem ganz in die Sprache der Phasenwellen übertragen und auf eine abgeschlossene Gestalt gebracht.

§ 4. Weiterer Ausbau der Wellenmechanik.

Die im vorigen Paragraphen gezeigte Möglichkeit, durch Interferenz von Phasenwellen die Sommerfeldschen Quantenbedingungen und die Quantelung des idealen Gases zu erklären, legt sogleich auch eine Verbesserung dieser Methode nahe. Denn wie auf optischem Gebiete nicht alle Feinheiten der Interferenz und Beugungserscheinungen durch die Fresnelsche und Fraunhofersche Theorie geliefert werden, sondern erst durch Integration der Differentialgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie, so muß man ähnliches von einer strengen Wellenmechanik erwarten.

Die fundamentale Wellengleichung der Mechanik muß so beschaffen sein, daß sie die Phasenwellen zu Integralen besitzt. Setzt man sie ferner in engster Analogie mit der Optik als linear und homogen von zweiter Ordnung voraus, was den einfachsten Fall unter den sich bietenden Möglichkeiten darstellt, so muß sie Lösungen von der Form

$$\psi = f(S - Wt - \Theta)$$

1) H. Weyl, Math. Ann. **71**, 441, 1912.

1) Plancks Gesetz und die Lichtquantenhypothese. Übersetzt und mit Anmerkung versehen von A. Einstein. Zeitschr. f. Phys. **26**, 178, 1924.

2) Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Berl. Ber. 1924, S. 261; Zweite Abhandlung 1925, S. 3.

3) A. Einstein, Zur Quantentheorie des idealen Gases. Berl. Ber. 1925, S. 18; M. Planck, Zur Frage der Quantelung einatomiger Gase. Berl. Ber. 1925, S. 49; E. Schrödinger, Bemerkungen über die statistische Entropiedefinition beim idealen Gas. Berl. Ber. 1925, S. 434; M. Planck, Über die statistische Entropiedefinition. Berl. Ber. 1925, S. 442; E. Schrödinger, Die Entropiestufen des idealen einatomigen Gasmodelles. Berl. Ber. 1926, S. 23.

4) Zur Einsteinschen Gastheorie. Physik. Zeitschr. **27**, 85, 1926.

zulassen, wobei f eine beliebige Funktion des Argumentes bedeutet.

Die Wellenflächenfunktion S ist abgesehen davon, daß sie die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung erfüllen muß, auch sonst nicht ganz willkürlich. Aus der dynamischen Grundgleichung

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = -\operatorname{grad} V$$

erhält man nämlich, indem man beiderseits die Operation div ausführt, nach bekannten Rechenregeln

$$\frac{d}{dt}(\operatorname{div}\mathfrak{G}) = 0$$

und durch Integration

$$\operatorname{div}\mathfrak{G} = \text{Const}$$

längs der Bahnen, d. h. längs der orthogonalen Trajektorien der Flächenschar

$$S = \text{Const}.$$

Zufolge (8) kann man auch sagen

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} S = \text{Const}$$

längs jeder orthogonalen Trajektorie der S-Flächenschar. Darüber hinaus soll die naheliegende Voraussetzung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} S = 0$$

gemacht werden.

Unter diesen Verhältnissen findet man

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = (\operatorname{grad} S)^2 \cdot f'',$$

was man zufolge (8) auch schreiben kann

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi = \mathfrak{G}^2 \cdot f''$$

und hat ohne weiteres

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = W^2 \cdot f''.$$

Durch Elimination von f'' resultiert die Wellengleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi - \frac{\mathfrak{G}^2}{W^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \qquad (13)$$

welche nach (9) von der üblichen Gestalt ist

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0.$$

Man hat nun die willkürliche Funktion f so zu spezialisieren, daß die Wellenfunktion ψ in der verwendeten Gestalt

$$\psi = a \sin\frac{2\pi}{h}(S - Wt - \Theta)$$

auftritt. Dies ist nur dann möglich, wenn man für a nunmehr die Voraussetzung der Ortsunabhängigkeit macht. Man folgert

$$\frac{d^2\psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2}W^2\psi$$

und die Wellengleichung (13) verwandelt sich in

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{4\pi^2}{h^2}\mathfrak{G}^2\psi = 0. \qquad (14)$$

Nach (11) ist sie genau von der aus der Optik her geläufigen Gestalt

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0.$$

Zur Berechnung des Koeffizienten der Gleichung (14) als Ortsfunktion dient der Energiesatz

$$m_0c^2\sqrt{1 + \frac{\mathfrak{G}^2}{m_0^2c^2}} + V = W.$$

Man findet daraus

$$\mathfrak{G}^2 = m_0^2c^2\left[\left(\frac{W-V}{m_0c^2}\right)^2 - 1\right]. \qquad (15)$$

Rechnet man mit der Newtonschen Näherung, so lautet der Energiesatz

$$\frac{\mathfrak{G}^2}{2m} + V = E$$

und man findet

$$\mathfrak{G}^2 = 2m(E - V). \qquad (15')$$

Diese Formel erhält man auch direkt aus (15) durch die Substitution

$$W = m_0c^2 + E$$

als Ausdruck erster Näherung.

Die Wellengleichung, welche durch Einsetzen eines der Ausdrücke (15) und (15′) in (14) erhalten wird, legt E. Schrödinger tatsächlich als Fundamentalgleichung der Mechanik zugrunde und bezeichnet die so fundierte Dynamik als „Undulatorische Mechanik". Speziell für den Fall des Wasserstoffatoms hat man die potentielle Energie

$$V = -\frac{e}{r^2}$$

und erhält bei Zugrundelegung der Newtonschen Mechanik nach (14) und (15′) die Wellengleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{e}{r^2}\right)\psi = 0.$$

Die Integration dieser Gleichung bildet das erste der von E. Schrödinger mitgeteilten Probleme der undulatorischen Mechanik[1]). Gesucht werden die endlichen und eindeutigen Lösungen dieser Wellengleichung. Man kann ψ zerspalten in das Produkt aus einer Kugelflächenfunktion und einer Funktion von r allein, welche E. Schrödinger mit $\chi(r)$ bezeichnet. Die für $\chi(r)$ geltende Differentialgleichung gibt überall endliche Lösungen χ immer für positives E, für welches die Keplerbahnen sich ins Unendliche

1) Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). Ann. d. Phys. (4), **79**, 361, 1926.

erstrecken. Im Fall eines negativen E dagegen, in welchem die Keplerbahnen im Endlichen verlaufen, liefert die Differentialgleichung eine überall endliche Lösung χ nur für diskrete Eigenwerte der Koeffizienten, welche bestimmt sind durch

$$-E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}, \quad l \text{ ganze Zahl.}$$

Das sind aber genau die Bohrschen Energieniveaus des Wasserstoffatoms, welche die Balmerformel ergeben; die auftretende ganze Zahl l ist mithin die Hauptquantenzahl. Die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktion liefert eindeutige Lösungen auch nur für diskrete Eigenwerte der Koeffizienten, welche von einer mit n bezeichneten ganzen Zahl abhängen. Hier erweist sich nun $n+1$ als das Analogon der Azimutalquantenzahl. Die Diskussion der Lösung zeigt ferner, daß die radiale Quantenzahl $l-n-1$ die Anzahl der Knotenkugeln des Wellensystems bestimmt.

Dieses erste Beispiel zeigt bereits in typischer Weise, wie die undulatorische Mechanik zu den Quantenzahlen gelangt. Sie ergeben sich in ganz natürlicher Weise bei der Integration der partiellen Differentialgleichung (14) als eines Schwingungs- und Eigenwertproblems der mathematischen Physik[1]). In der schon eingangs genannten zweiten Mitteilung Schrödingers finden sich auf die gleiche Weise die folgenden einfacheren Fälle behandelt: 1. Der Planckschе Oszillator; 2. Der Rotator mit raumfester Achse; 3. Der starre Rotator mit freier Achse; 4. Der unstarre Rotator (zweiatomiges Molekül). Die nächste Fortsetzung handelt von der „Störungstheorie mit Anwendung auf den Stark-Effekt der Balmerlinien“[2]), wo dieselbe Methode weiter ausgebaut wird.

Wie man sieht, liegen vorläufig nur solche Probleme behandelt vor, bei welchen sich auch die ältere Methode mit den Sommerfeldschen Quantenbedingungen erfolgreich erwies. Aber schon diese Erfolge bewahrheiten um so mehr den Ausspruch, den bereits L. de Broglie[3]) bezüglich der klassischen Mechanik macht: „Unsere Dynamik (einschließlich ihrer Einsteinschen Form) ist gegen die Optik zurückgeblieben; sie ist noch im Stadium der Geometrischen Optik“. Den ersten Schritt des Überganges zu einer Wellenmechanik hat vor fast hundert Jahren schon Hamilton gemacht, man hat sich aber im allgemeinen nicht veranlaßt gefühlt, ihm darin zu folgen. Nun sehen wir aber, daß sich dieses Versäumnis gerächt hat, indem wir den Quantenerscheinungen bis jetzt so verständnislos gegenüber gestanden sind.

Auf Grund solcher Erwägungen bezeichnet E. Schrödinger die klassische Mechanik treffend als „Geometrische Mechanik“, welche durch die Undulatorische Mechanik zu ersetzen wäre. Da die Begriffe Elektronenbahn und Elektronenort das Analogon des Lichtstrahles und des Lichtpunktes der Geometrischen Optik darstellen, können sie bloß dem Geltungsbereich der Geometrischen Mechanik angehören. Im Atominnern, wo die Phasenwellen von der Größenordnung der Bahndimensionen sind, kann man von einer Elektronenbahn und einem Elektronenort eigentlich nicht mehr sprechen, sondern wohl nur mehr von einem allgemeinen, durch die Phasenwellen hervorgerufenen Schwingungszustand. In diesem Falle kann die Dynamik auch nicht mehr durch die „gewöhnlichen Differentialgleichungen“ der klassischen Mechanik für den Elektronenort bestimmt sein, sondern vielmehr durch eine partielle Differentialgleichung von Art der Wellengleichung (14). Die Geometrische Mechanik wäre von diesem Gesichtspunkte aus bloß als ein Grenzfall der Undulatorischen Mechanik zu betrachten, der unter anderem asymptotisch mit wachsender Höhe der Energiestufen erreicht wird, wobei die Energie in fortschreitendem Maße um einen bestimmten beweglichen Ort konzentriert erscheinen müßte.

E. Schrödinger ist der Meinung, daß Gleichung (14) selbst schon den ganzen Schwingungszustand bestimmt, welcher überhaupt auftritt. Unter dieser Voraussetzung rechnet und zeichnet er für den Fall des linearen Planckschen Oszillators[1]) den Schwingungszustand für wachsende Energiestufen. Die Energiekonzentration kommt aber nur dann zustande, wenn man ein Zusammenwirken einer Gruppe von Quantenzuständen zuläßt. E. Schrödinger neigt überhaupt dazu, entgegen den überlieferten Vorstellungen im Atom z. B. mehrere Schwingungen im allgemeinen gleichzeitig angeregt vorauszusetzen und die Ausstrahlung als deren Differenzschwingungen sich vorzustellen. Doch liegt über diese Dinge vorläufig im allgemeinen kaum mehr noch vor als einige zerstreute Andeutungen, kommt es ja bei einer neuen Quantentheorie in erster Linie darauf an, zu zeigen, daß sie zu einer richtigen Berechnung der empirisch scharf prüfbaren Energieniveaus führt.

Eine andere Abhandlung E. Schrödingers ist betitelt: „Über das Verhältnis der Heisen-

1) Courant u. Hilbert, Methoden der math. Physik, erster Band, S. 221 ff. Berlin 1924.

2) Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung). Ann. d. Phys. (4) **80**, 437, 1926.

3) l. c. S. 61.

1) Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. Naturwissenschaften **14**, 664, 1926.

berg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen"[1]). Es ist dies eine Stellungnahme zu der schon eingangs erwähnten „Diskontinuumstheorie", durch welche die Probleme der Quantenmechanik gleichfalls auf eine neue Grundlage gestellt werden. Trotz der gänzlich verschiedenen Grundvorstellungen und Methoden stimmt auch diese neue Quantentheorie mit der E. Schrödingers in den vorliegenden Ergebnissen überein und zwar auch dort, wo beide von der alten Quantentheorie abweichen, nämlich in dem Auftreten eines ungeraden Vielfachen von $^1/_2$ an Stelle der bisherigen ganzen Zahlen im Falle des Oszillators und des Rotators. E. Schrödinger kann als Ursache für diese Übereinstimmung auf tiefe innere Zusammenhänge zwischen den beiden neuen Quantentheorien hinweisen, aus denen er Vorteile für den weiteren Ausbau der Undulatorischen Mechanik erhofft.

Das Bestechende an der Undulatorischen Mechanik ist der Umstand, daß sie als die natürliche Weiterentwicklung der großen physikalischen Überlieferungen erscheint. Rund ein halbes Jahrhundert ist es her, daß durch die Aufstellung der Maxwellschen Theorie die Elektrizität mit der Optik unter einen Hut gebracht wurde. Die Wellenmechanik scheint nunmehr auch die Dynamik mit der Optik auf eine gemeinsame Basis zu stellen. Sollte dies schließlich nicht dazu führen, daß Mechanik, Optik und Elektrizität in harmonischer Weise in eine allumfassende Theorie zusammenfließen? Denn auch die Theorie der Elektrizität befriedigt in ihrer heutigen Form schon längst nicht mehr. Man hatte die Maxwellsche Theorie als den Beginn einer Entwicklung betrachtet, welche die alte Stoffphysik durch eine neue Feldphysik ersetzen sollte. Aber die weitere Entwicklung hatte die Elektronentheorie von H. A. Lorentz gebracht, welche neben dem elektromagnetischen Felde dem Stoff Elektrizität in Form der „Elektronen" eine gleich fundamentale Rolle zuweisen mußte. Erst die Phasenwellen scheinen dazu berufen zu sein, einer wahren Feldtheorie der Physik die Wege zu ebnen. Von diesem Gesichtspunkte aus möchte man glauben, in der Wellenmechanik bereits Züge eines kommenden, vollendeteren Entwicklungsstadiums der Physik erkennen zu können[2]).

Unklar wie vor ist auch heute der Sinn der Energiequantenhypothese Gleichung (10). Ferner weiß man im Grunde noch gar nichts über die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion ψ. Soll es sich nur um einen Skalar handeln oder kann ψ auch als Vektorkomponente betrachtet werden? Im letzteren Falle wären alle Arten von Polarisation der Phasenwellen möglich. Soll man der Elektronenrotation von Goudsmit und Uhlenbeck auf diesem Wege Rechnung tragen? An diesen offenen Fragen erkennt man, daß die Undulatorische Mechanik in ihrem heutigen Zustand bloß einen Anfang darstellt, nach den bereits erzielten Erfolgen ist dieser Anfang aber sehr verheißungsvoll[1]).

1) Ann. d. Phys. (4) **79**, 734, 1926.

2) In der verallgemeinerten Relativitätstheorie sind die gleichen Schwierigkeiten aufgetreten und wären auf die gleiche Weise zu beheben. Ein diesbezüglicher Versuch liegt bereits vor: O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. Zeitschr. f. Phys. **37**, 895, 1926.

Schlußbemerkungen und Zusammenfassung.

Es war das Ziel dieser Arbeit, methodisch die neue Entwicklung der Mechanik zur Darstellung zu bringen, welche eine einheitliche Umfassung der ganzen Dynamik einschließlich der Quantenerscheinungen bezweckt. Der Einfachheit halber hat sich der Verfasser dabei auf die Behandlung des Einkörperproblems unter der Voraussetzung der Existenz eines von der Zeit unabhängigen Potentials beschränkt, da die bisherigen Erfolge der Quantentheorie im Grunde genommen sich darauf beziehen.

Als wichtigste Grundlagen dienten dem Verfasser die Thèses von L. de Broglie, von welchen der § 3 handelt, und die diesbezüglichen Arbeiten E. Schrödingers, über die hauptsächlichst in § 4 berichtet wird. Nur die Erklärung der Quantenbedingungen durch Phasenwellen von L. de Broglie wurde hier zur Darstellung gebracht und weiterentwickelt, wodurch die Quantentheorie wieder auf ihre älteste Fassung, die Energiequantenhypothese, zurückgeführt wird. Hingegen wurden die Spekulationen L. de Broglies zur Lichtquantenhypothese als weniger spruchreif und mehr aus dem Rahmen des hier behandelten Stoffes herausfallend nicht zur Darstellung gebracht. Bezüglich der Arbeiten E. Schrödingers, welche die strenge Theorie der Quantenerscheinungen darstellen, hat sich der Verfasser begnügt, über die Hauptresultate bloß zu referieren, da die Originalarbeiten dem deutschen Leserkreis ohnehin leicht zugänglich sind. Dafür wurden die Grundlagen und die Bedeutung derselben um so mehr herausgearbeitet.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Einem freundlichen Entgegenkommen E. Schrödingers verdankt es der Verfasser, inzwischen in die vierte Mitteilung von „Quantisierung als Eigenwertproblem" vor Erscheinen in den Ann. d. Physik bereits Einblick genommen zu haben. Die dort behandelten nichtstationären Quantenprobleme greifen bereits über die hier mitgeteilten einfachen Grundlagen hinaus. Zu dem Vorgebrachten wäre zu bemerken, daß E. Schrödinger nunmehr zu ganz konkreten Äußerungen zwar etwas verwickelter Natur über die physikalische Bedeutung von ψ gelangt.

In Whittakers Buch, Analytische Dynamik der Punkte und starren Körper, kann man nachlesen, wie Wellenvorstellungen auf die Entwicklung der Mechanik wiederholt von entscheidendem Einfluß waren. Auch hat E. Schrödinger bereits den Zusammenhang mit der Hamilton-Jacobischen Integrationsmethode im Sinne Hamiltons erkannt. Dies weiter auszubauen und einheitlich und konsequent die Wellenmethode auch für die ganze klassische Dynamik durchzuführen, hat sich der Verfasser besondere Mühe kosten lassen und in den beiden ersten Paragraphen behandelt. Da die Wellenmechanik nur dann mehr als eine bloße Arbeitshypothese sein kann, wenn man die Einsteinschen Vorstellungen von der Trägheit der Energie heranzieht, hat der Verfasser von vornherein den Aufbau der Dynamik vom Standpunkt des speziellen Relativitätsprinzipes vollzogen. Jede moderne Darstellung der Mechanik müßte nach seiner Meinung in Hinkunft derartig vorzugehen haben.

Der Verfasser hat sich ferner besondere Mühe gegeben, die hauptsächlich durch die Namen M. Planck, N. Bohr, und A. Sommerfeld charakterisierte ältere Fassung der Quantentheorie so scharf als möglich aus der ein Verständnis derselben vermittelnden Wellenmechanik herauszuarbeiten und auf die Möglichkeiten eines weiteren Ausbaues derselben hinzuweisen. Denn ebenso wie man sich heute noch in der Optik der Fresnelschen und Fraunhoferschen Beugungstheorie überall dort bedient, wo es auf Anschaulichkeit und Einfachheit ankommt, so werden auch analog in der Wellenmechanik die nunmehr auf einfache Interferenzbetrachtungen gestützten Quantenregeln der älteren Theorie in ausgedehnter Verwendung bleiben. Wie aber für die Beugungserscheinungen der Optik allein die strenge Beugungstheorie als exakt gelten kann, so wird man auch in der Quantenmechanik die volle Wahrheit im allgemeinen nur mehr von einer Undulatorischen Mechanik erwarten dürfen.

Wien, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Ende Juli 1926.

(Eingegangen 2. August 1926.)

BESPRECHUNGEN.

Technische Mechanik. Ergänzungsheft der Zeitschr. d. V.D.I. 4°. III u. 74 S. mit 166 Abbildungen. Berlin, V.D.I.-Verlag. 1925. M. 10.—.

Der Verein Deutscher Ingenieure muß danach streben, in seiner weit verbreiteten Hauptzeitschrift möglichst allgemein verständliche Aufsätze zu bringen, die seinen zahlreichen Lesern gerecht werden. Um aber dabei die Grundlagen, auf denen die Technik beruht, nicht außer acht zu lassen, hat er über Technische Mechanik das vorliegende Sonderheft erscheinen lassen, das dem wissenschaftlich strebsamen Ingenieur durch eine Reihe von leicht verständlichen Abhandlungen in einige Gebiete der Technischen Mechanik und Wärmelehre einführt. Wie immer bei einem Sammelheft, an dem eine Reihe von Verfassern mitgearbeitet haben, so sind auch hier einige Aufsätze leicht und anschaulich dargestellt, so daß sie als Einführung in den betreffenden Gegenstand dienen können, während wieder andere nur für den Fachmann verständlich sind und z. T. auch vollkommen neuartige Überlegungen enthalten.

Die Reihe beginnt mit einer Darstellung der einfachsten Schwingungsvorgänge in der Technik von W. Hort, die als Einführung in diesen wichtigen Gegenstand geeignet ist. Es war für den Verfasser mit einer gewissen Schwierigkeit verbunden, eine Darstellung ohne das Hilfsmittel der Differentialgleichungen geben zu müssen; dem Aufsatz hängt dieser Mangel auch deutlich an; immerhin hat sich der Verfasser durch gute und zahlreiche Abbildungen so gut wie möglich darüber hinweg geholfen.

Der folgende Aufsatz von Memmler und Schob, „Versuche über Schwingungsfestigkeit im staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem" berichtet über die dort angestellten wertvollen Untersuchungen. Wünschenswert wäre ein kurzes Eingehen auf die in anderen, auch ausländischen Laboratorien angestellten ähnlichen Versuchsreihen gewesen.

Sehr beachtenswert ist der Aufsatz von Hahnemann, Hecht und Wilkens, „Eine neue Materialprüfungsmaschine für Dauerbeanspruchungen", die die Firma Carl Schenck, G. m. b. H., Darmstadt, weiter entwickelt und für die sie den Vertrieb übernommen hat. Dadurch, daß man in der Sekunde 500 oder mehr Wechsel der Beanspruchung hervorruft, läßt sich der Dauerversuch in wenigen Tagen durchführen, der früher Jahre gedauert hat. Es wäre zu wünschen, daß mit dieser Maschine bald viel Versuchsmaterial gewonnen wird, was für die Beurteilung der Schwingungsfestigkeit der Materialien von großer Bedeutung wäre.

In einem Aufsatz „Berechnung von Biegungsschwingungen stabförmiger Körper" führt E. Oehler das bekannte zeichnerische Verfahren von Gümbel zur Berechnung von Verdrehungs- und Biegungsschwingungen rein rechnerisch durch und zeigt, daß zwar bei Systemen mit einer größeren Zahl von Massen das zeichnerische Verfahren, bei wenig Massen dagegen das rechnerische Verfahren den Vorzug verdient.

Es folgten Aufsätze von J. Havlicek, „Kritik der Wärmekraftmaschine" und E. Heinrich und Stückle, „Wärmeübergang von Öl an Wasser und Druckabfall in Kühlapparaten", auf die hier nicht eingegangen werden kann.

In dem Aufsatz „Wärmeübergang und Druckverlust in Rohrschlangen" von H. Jeschke

wird durch systematische Versuche die Richtigkeit der bisherigen Annahme gezeigt, daß sowohl der Wärmeübergang als auch der Druckverlust in Rohrschlangen größer ist als in geraden Rohren.

Sehr beachtenswert ist die Abhandlung von H. Lorenz, „Parallelströmung und Turbulenz im Kreisrohr". Das schwierige Problem der Turbulenz, das trotz der verschiedensten Lösungsversuche noch immer ungelöst geblieben ist, wird hier von einer ganz neuen Seite in Angriff genommen. Der Verfasser geht von der bekannten, nahezu trapezförmigen, Geschwindigkeitsverteilung bei der turbulenten Strömung im Kreisrohr aus und vermag durch geeignet gewählte Parameter die charakteristischen Versuchsergebnisse wiederzugeben. Wenn auch diese neue Theorie für das physikalische Verständnis der kritischen Reynoldsschen Zahl wohl noch nicht als vollkommen befriedigend anzusprechen ist, so verdient sie doch als neuartiger Versuch auf diesem schwierigen Gebiet volle Beachtung.

Es folgt eine Mitteilung aus dem Aerodynamischen Institut Aachen „Betrachtungen über Ventilströmungen" von B. Eck, in der gezeigt wird, daß die bei einfachen Ebensitzventilen auftretenden beiden Strömungszustände mit Hilfe der von Helmholtz und Kirchhoff ausgebildeten Theorie der Diskontinuitätsflächen behandelt werden können.

In dem Aufsatz „Strömungswiderstand in Rohrleitungen" behandelt R. Biel vor allem den Einfluß der Rauhigkeit auf den Strömungswiderstand in Rohren, wobei sich zeigt, daß neben der „gleichförmigen Rauhigkeit" auch „ungleichförmige Rauhigkeiten" im Rohr maßgebend sein können.

Die Münchner Dissertation von K. Flierl „Der feste Stoß und der Sprengstoß gegen den frei aufliegenden Balken", in der der Nachweis erbracht wird, daß die alte Theorie von Cox über den Biegestoß als sehr gute Näherung anzusehen ist, wird einer kurzen Besprechung unterzogen.

Auf die folgenden drei wärmetechnischen Aufsätze von H. Reiher und K. Cleve „Temperaturmeßfehler bei strömenden Gasen", ferner „Zweckmäßige Bauart von Thermometerrohren für strömende Gase" von E. Schmidt und schließlich „Versuche zur Ermittlung des Strahlungseinflusses auf Pyrometermessungen" von E. Schütz sei hier nur hingewiesen.

In dem Aufsatz „Feinmeßgeräte für Spannungsmessungen an Maschinenteilen" beschreibt Jos. Geiger ein selbst konstruiertes Spiegelmeßgerät zur Bestimmung von Normal- und Schubspannungen auf ganz geringe Meßlängen. Er zeigt die Verwendungsmöglichkeiten seines Apparates und führt als Beispiel die Spannungsmessungen an einem Kolbenoberteil einer 1750-PS-Dieselmaschine der M.A.N. durch.

Von R. Berger werden „Versuche über Durchlässigkeit von Wänden gegen Luftschall" besprochen. Es zeigt sich, daß man dabei zwei Anteile zu unterscheiden hat, nämlich den Teil, der durch Ritzen und Poren hindurchgeht und den anderen Teil, der durch die Biegungsschwingungen der Wand übertragen wird. Schließlich wird in einem letzten Aufsatz von Chr. Rieckhof das bekannte Nupubest- (= Nullpunktbestimmungs-) Geräte besprochen und an einigen Beispielen gezeigt, wie rasch und einfach man sich über die zu erwartenden Biegungsbeanspruchungen eines statisch unbestimmten Systems mit Hilfe dieses Gerätes ein anschauliches Bild verschaffen kann.

Zurückblickend auf das Gebotene wird der Wunsch wach, daß die Einrichtung der Ergänzungshefte eine dauernde bleiben möge, damit sich die wissenschaftlich interessierten Ingenieure über die Entwicklung der Mechanik nach den verschiedenen Seiten, von denen in dem vorliegenden Heft nur einige berührt worden sind, auf dem Laufenden halten können.

L. Föppl.

V. Henri, Structure des Molécules. Gr.-8°. 122 S. m. 14 Fig. u. 3 Tafeln. Publications de la Société de Chimie Physique XII. Paris Librairie scientifique J. Hermann. 1925. frc. 20.—.

Sein Ziel, uns in seinen vor der Société de Chimie Physique gehaltenen Vorlesungen „den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse von den Molekülen" (Einführung) bes. vom Benzol darzulegen, hat der Verfasser voll erreicht; das Büchlein kann allen empfohlen werden, die sich über die Möglichkeiten der Strukturerforschung einen Überblick verschaffen wollen. Auf einen kurzen geschichtlichen Rückblick, in dem er sämtliche nennenswerten Vorschläge für Benzolformeln mit ihren jeweiligen Vorzügen und Nachteilen bringt, folgt ebenfalls in gedrängter Kürze eine Zusammenstellung recht vielseitigen experimentellen Materials, das auf den verschiedensten Wegen uns in mehr oder weniger sicherer Weise Rückschlüsse zu ziehen erlaubt auf die Verteilung der Atome im Molekül, ihre gegenseitigen Abstände, ihre Bewegungsmöglichkeiten und die sie zusammenhaltenden Kräfte. Mit etwas größerer Ausführlichkeit werden dann die Arbeiten des Verfassers über den schrittweisen Übergang der Bandenspektren mit Feinstruktur zum kontinuierlichen Spektrum und über den Zustand der Prädissoziation behandelt. Am Schluß bringt der Verfasser einen neuen Vorschlag für eine Benzol- und eine Naphthalinformel, die ja wohl einige Züge des Röntgen- und des Bandenspektrums dieser Stoffe besser wiedergibt als die früheren Formeln, dafür aber mit einer ganzen Reihe von chemischen Tatsachen nur äußerst gezwungen in Einklang zu bringen ist. Die Behauptung der Existenz von H^{++} Ionen ist wohl nur auf einen Druckfehler zurückzuführen.

K. Schütz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Professor für Chemie an der Universität Manchester D. H. Baugham zum Leiter der Abteilung für physikalische und anorganische Chemie an der Universität Kairo. Dr. Alexander Robertson zum assistant lecturer an der Universität Manchester, der a. o. Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. L. Ruzicka zum ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Utrecht.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum Ehrenmitglied der Manchester Literary and Philosophical Society ernannt.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Geodäsie und Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Geheimer Hofrat Dr. Bernhard Pattenhausen, der frühere Professor für Astronomie und Mathematik am Polytechnikum Riga Dr. Alexander Beck-Ustni, der frühere Präsident der Harward University in Cambridge Professor der Physik und Chemie Charles William Eliot.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.